

Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia

Anabela Machado Hipólito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CONSERVAÇÃO E RESTAURO - METAIS

**Estudo do efeito do tratamento por laser de objectos
arqueológicos ferrosos**

Orientador: **Professor Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva**

Co-orientador: **Doutora Margarida Calejo Pires**

Entidades Participantes:

Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia

(Departamento de Engenharia dos Materiais / CENIMAT)

Universidade de Lisboa – Faculdade de Ciências / ex-INETI (Laboratório de Óptica e Lasers)

Arqueologia e Património, Lda.

Dezembro 2010

RESUMO

Os objectos arqueológicos à base de ferro encontram-se geralmente cobertos por uma camada exterior incorporando produtos de corrosão, fibras orgânicas, partículas do solo, sujidades diversas, etc. Antes de proceder à sua conservação, esta camada deve ser cuidadosamente removida. No entanto, através dos métodos mecânicos e químicos tradicionais o risco de provocar danos nos objectos é elevado e por vezes difícil de prever.

É neste contexto que surge a aplicação da tecnologia laser como método alternativo de limpeza de objectos arqueológicos. A principal vantagem do uso de lasers pulsados na limpeza de objectos metálicos arqueológicos é justamente a sua capacidade de remoção dos produtos de corrosão de forma localizada e controlada, camada a camada (1).

Pretende-se com este estudo identificar as principais alterações estruturais que a irradiação laser possa induzir na camada de corrosão, bem como no substrato de objectos arqueológicos em ferro. Para determinar as condições mais eficazes de irradiação, de modo a que os parâmetros operativos possam ser devidamente determinados, há a necessidade de efectuar a caracterização dos diversos componentes do feixe laser directamente implicados nos testes de irradiação.

Neste estudo foi utilizado um laser pulsado de Nd:YAG que emite impulsos com duração da ordem dos microsegundos e comprimento de onda de 1064 nm, na região do infravermelho.

Para avaliar os resultados dos testes de irradiação foram produzidas amostras artificiais dos dois óxidos mais comuns neste tipo de objectos (magnetite e goetite), tendo estas sido caracterizadas, antes e após irradiação laser por microscopia óptica (OM), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e difracção de raio-X (XRD).

No final dos testes verificou-se que em determinadas condições o laser tem a capacidade de remover as camadas de corrosão das amostras sem provocar dano no substrato metálico da amostra, tendo sido ainda observado, sob certas condições de operação, importantes alterações dos produtos de corrosão para fases termicamente mais estáveis, nomeadamente, a transformação da goetite, um dos principais produtos de corrosão em ferros arqueológicos, em hematite.

PALAVRAS-CHAVE: lasers/limpeza de superfície/produtos de corrosão/objectos arqueológicos em ferro/OM/SEM/XRD

1. INTRODUÇÃO

Grande parte dos objectos provenientes de contextos de escavação arqueológica permanece enterrada durante centenas a alguns milhares de anos reagindo química e fisicamente com os agentes ambientais como a humidade, o oxigénio, diversos sais, etc., formando diversos produtos de corrosão (2).

No caso dos objectos metálicos estes processos ocorrem quer a um nível mais interno quer à superfície. Entre os principais produtos de oxidação num processo corrosivo natural do ferro podemos mencionar alguns oxihidróxidos de ferro como a goetite (α -FeOOH), a akaganite (β -FeOOH) e a lepidocrocite (γ -FeOOH), e alguns óxidos como a magmite (γ -Fe₂O₃), para além de uma camada mais interna de magnetite (Fe₃O₄) (3). Outro dos produtos de corrosão, que por vezes surge em quantidades significativas nos ferros arqueológicos, é a siderite Fe(CO³). A akaganite (β -FeOOH) só é observada em objectos em ferro fortemente contaminados com cloretos. Por outro lado, a lepidocrocite (γ -FeOOH), e uma fracção de oxihidróxidos amorfos (mal cristalizados), só surgem em quantidades significativas em ferrugens recentes ou em estados activos de corrosão (4) (5). Sendo assim, os dois principais produtos de corrosão a considerar em ferros arqueológicos, não significativamente contaminados com cloretos e outros sais, serão a goetite e a magnetite.

Tratando-se de bens com valor patrimonial o processo de limpeza é uma etapa fulcral, uma vez que não só melhora o seu aspecto visual e estético como ajuda a rever o seu estado de conservação permitindo optar pelo tratamento mais correcto.

Contudo, recorrendo a métodos mecânicos o dano das superfícies é mais provável uma vez que se tratam de técnicas menos controláveis e com menor precisão, exigindo uma maior experiência e atenção do operador (6).

Tendo em conta que recentemente não têm sido desenvolvidos novos métodos que ultrapassem essas dificuldades de operação para a limpeza de peças metálicas delicadas torna-se necessário compreender a sua fundamentação e metodologia para aplicar novas técnicas e procedimentos.

A limpeza a laser é reconhecida como um método selectivo¹, camada a camada, que pode levar a uma melhor preservação das superfícies tratadas, envolvendo diversas acções: foto-térmicas, fotoquímicas e fotomecânicas (1) (7).

Muito embora os lasers já sejam aplicados na limpeza de diversos materiais há várias décadas, pouca investigação tem sido divulgada sobre a aplicação desta tecnologia em metais.

¹ A diferença de propriedades ópticas que geralmente se verifica entre corrosão e substrato é muito útil nos tratamentos de limpeza a laser uma vez que promove uma auto-limitação do processo de ablação numa gama alargada de parâmetros operativos de fluência.

Na limpeza de objectos metálicos, principalmente na descrição e estudo dos fenómenos de interacção da radiação laser com as camadas alteradas ou sobre o substrato metálico, são escassos os estudos publicados sobre amostras homogéneas – amostras artificiais – ou mais heterogéneas – como sejam objectos reais.

A primeira experiência de limpeza a laser de objectos em metal encontrada na bibliografia revista, foi realizada por John F. Asmus e remonta ao início dos anos setenta do séc. XX (8), com o objectivo de investigar os efeitos da limpeza laser em diversos tipos de metais: cobre, bronze, ferro, chumbo e latão.

Com o sucesso destes ensaios e a colaboração entre cientistas da área das aplicações laser e da área da conservação descobriu-se que os lasers pulsados poderiam ser usados com bons resultados em operações de limpeza em diversos tipos de materiais.

No entanto, deve-se referir que ideia de vaporizar opticamente e de forma selectiva uma substância absorvente presente numa superfície reflectora não era inédita, uma vez que já tinha sido proposta nos anos sessenta por um dos pioneiros do laser - Arthur Schawlow, que propôs uma ferramenta denominada “*laser eraser*” que seria capaz de vaporizar selectivamente um pigmento preto numa superfície reflectora como uma folha de papel branco (9).

Ainda nos anos setenta, J. Asmus publica diversos artigos nos quais investiga a possível aplicação dos lasers na conservação de vitrais (10) e em amostras de pinturas a fresco do séc.XIII. (11)

Mais tarde, em 1981, um artigo do Canadian Conservation Institute (12) descreve um trabalho inicial com lasers de excímero (lasers que emitem radiação na região do ultravioleta) utilizados na remoção de vernizes e sujidades de pinturas a óleo.

Em 1989, foi levado a cabo um estudo no *Laboratoire de Recherche de Monuments Historiques*, utilizando lasers Nd:YAG nos modos normal e *Q-Switched* na limpeza de superfícies de mármore, calcário, prata e vitral (13).

Entretanto, na década seguinte, foram realizadas investigações sobre a utilização dos lasers para o tratamento de uma vasta gama de materiais encontrados em conservação. Esta aplicação concentrou-se inicialmente na escultura em pedra e metal mas foi-se desenvolvendo também noutras áreas como papel e têxteis.

Embora o potencial dos lasers na limpeza de obras de arte tenha sido demonstrado já nos anos setenta, somente quase duas décadas mais tarde e vencido algum cepticismo, é que os lasers foram aceites no mundo da conservação (14).

Nos últimos anos, os lasers têm sido usados em diversas aplicações seja sob a forma de técnicas de diagnóstico ou como meio de remoção de substâncias poluentes (14) ou camadas

de materiais alterados como incrustações, depósitos, produtos de corrosão, etc. (15)

Actualmente, na Europa, o estado da arte das técnicas laser empregues em conservação e restauro tem contado com inúmeros projectos de investigação que contribuem para o seu constante desenvolvimento.

O primeiro projecto europeu no âmbito da limpeza laser, surge em 1994, em França - LAMA – Hand Portable Laser for cleaning Current Building Facades and Historical Monuments (BRE 20560) incluindo parceiros de Portugal, Itália e França.

Mais tarde, surgem outros projectos em rede como o COST Action G7 (2000-2006) e conferências específicas que promovem a experimentação, comparação e validação de resultados com vista à determinação de melhores práticas.

No que diz respeito, concretamente, à aplicação dos lasers pulsados Nd:YAG – *Q-Switched* e *Short Free Running* na limpeza de metais é de referir que algumas das primeiras peças arqueológicas de metal a serem submetidas este método foram moedas romanas e outros objectos em bronze, prata e ferro com espessas camadas de incrustações calcárias, óxidos de cobre, prata e sais (9) (16).

Um dos exemplos mais significativos desta aplicação registou-se em peças de bronze revestidas a ouro - *Portas do Paraíso* (Baptistério de Florença), onde o douramento se encontrava em elevado estado de deterioração devido à poluição ambiental (16). Neste trabalho foram usados pela primeira vez lasers de Nd:YAG de impulso longo de modo a evitar o destacamento do revestimento.

Graças ao seu elevado controlo e à possibilidade de serem aplicados de forma selectiva, os lasers podem ser utilizados na limpeza segura de diversos tipos de artefactos arqueológicos (2).

Apesar de não existirem muitos relatos sobre aplicações de diversos lasers (XeCl, TEA CO₂, QS e SFR) aplicados na limpeza de artefactos arqueológicos em metal com diversos tipos de depósitos (concreções e óxidos metálicos), desde 1995 que se tem assistido à intensificação do número de publicações nesta área (9).

Contudo, verificou-se que em alguns casos a limpeza a laser é mais lenta do que a manual, facto que não será necessariamente negativo uma vez que este promove um maior controlo do nível de limpeza pretendido (17).

No entanto, e tendo em conta que as amostras irradiadas em diversos estudos foram sujeitas a diferentes tipos e níveis de oxidação, torna-se difícil comparar resultados e retirar conclusões de quais os parâmetros laser adequados à sua limpeza (18).

Por outro lado, estes estudos reforçam o facto de que existem diferenças entre metais escassamente corroídos e objectos fortemente corroídos, como é o caso dos ferros

arqueológicos que apresentam diferentes produtos de corrosão e estruturas e que isso se reflecte directamente nos parâmetros escolhidos.

Através dos diversos estudos levados a cabo verificou-se que a limpeza de metais arqueológicos através de laser TEA CO₂ e Nd:YAG é complexa e a selecção dos parâmetros operativos deve ser criteriosa. Nestes ensaios de limpeza laser obteve-se diferentes resultados, desde uma maior ou menor dificuldade de remoção de camadas de corrosão ao escurecimento das áreas irradiadas e microfusão pontual (19).

A ablação laser tem tentado ser uma alternativa à limpeza manual de ferros arqueológicos, ficando provada em diversos estudos a eficiência do laser Nd:YAG *Short Free Running* (SFR) , e a respectiva capacidade de limpar zonas de difícil acesso e superfícies fragilizadas.

Desta revisão bibliográfica resulta que, embora já alguns autores tenham estudado o processo de limpeza por laser de metais, nomeadamente de objectos de ferro, a análise e compreensão do processo de interacção laser e remoção relativamente a cada um dos produtos presentes na camada de corrosão não é ainda suficientemente conhecido.



Figura 1

Cavilha em ferro proveniente de contexto arqueológico sujeita a estudo no Projecto I e II (MCR).

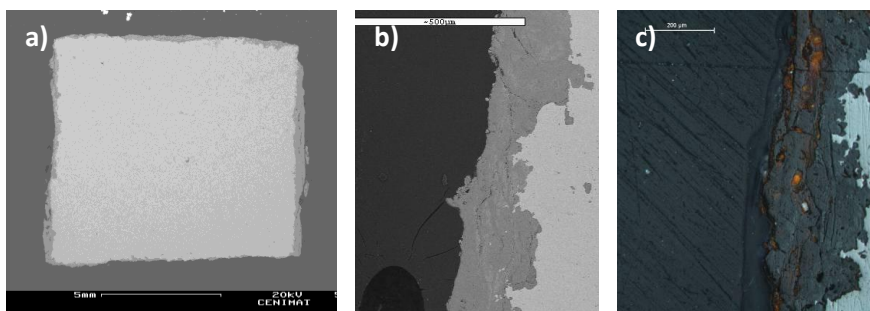


Figura 2

a) Estratigrafia de uma secção da cavilha – Projecto I e II - onde é possível observar as camadas de produtos de corrosão (SEM) b) Pormenor da camada de produtos de corrosão – Projecto I e II (SEM) c) Pormenor zonas de magnetite mais compacta agregada ao núcleo metálico e de ferrugem mais desagregada à superfície – Projecto I e II (SEM).

Na análise por XRD das amostras da cavilha em ferro (estudo efectuado no âmbito das disciplinas de Projecto I e II) o pico mais intenso do difractograma foi atribuído à magnetite (Fe_3O_4 , mistura de Fe [II] e de Fe [III]), tendo sido também identificada goetite ($\alpha\text{-FeOOH}$). As figuras 2 a, b e c 3 exibem algumas secções observadas nesse objecto (figura1).

Assim, e tendo em vista o processo de limpeza por laser, este estudo irá focar-se na investigação dos efeitos da irradiação laser em dois dos produtos de corrosão mais comuns em objectos arqueológicos em ferro – a magnetite (Fe_3O_4) (óxido de ferro) e a goetite ($\alpha\text{-FeOOH}$) (oxihidróxido de ferro) (4).

Qualquer tipo de limpeza deve ser levado a cabo cuidadosamente, tendo em conta as características do material. Entre os diversos métodos de limpeza das superfícies de objectos em ferro – método mecânico, químico ou electrolítico – os mais comuns são os métodos mecânicos, através da utilização manual de diversos instrumentos e/ou equipamentos como o microjacto abrasivo (20) (21).

Nos últimos anos os lasers Nd:YAG (1064nm) mais utilizados em conservação são o *Free Running* (FR) com duração de impulso na ordem dos 200-500 μs e com energias até 2J e o *Q-Switching* (QS) que permite impulsos curtos (8-10ns) com energias entre 0.1-1J por impulso (1).

A novidade surge com os denominados lasers de duração de impulso intermédia; estes sistemas baseiam-se nos regimes *Short Free Running* (SFR) e *Long Q-Switching* (LQS) e fornecem impulsos com duração entre os 20-120 μs e 50ns-3 μs respectivamente em energias semelhantes às dos lasers FR e QS.

O laser utilizado neste estudo – *Smart Clean II* - opera no regime SFR e pelo facto do sistema de entrega do feixe ser através de fibra óptica, permite um maior controlo do processo de limpeza, ao contrário dos lasers QS e LQS que recorrem a um braço mecânico provido de espelhos (1).

Como veremos mais adiante, o parâmetro mais importante quando se utiliza este tipo de laser na limpeza de bens arqueológicos é a densidade energética (fluência) do feixe laser sobre a superfície. Este parâmetro operativo é definido pela energia incidente por unidade de área irradiada, normalmente apresentado em J/cm² ou mJ/mm². A densidade energética deve ser suficiente para remover as camadas de produtos de oxidação mas de modo a assegurar que a superfície original, nomeadamente o substrato metálico (quando existente) não ficam danificados (2) (7) (22).

O trabalho aqui apresentado pretendeu contribuir para investigar o efeito da irradiação laser (Nd:YAG 1064nm) no âmbito da limpeza de objectos arqueológicos em ferro através da aplicação do laser *Smart Clean II*, nomeadamente nas alterações estruturais que este, sob determinadas condições de operação, possa induzir na camada alterada residual.

A grande inovação deste estudo em relação a outros já referidos consiste na utilização de amostras quimicamente homogéneas, preparadas artificialmente e perfeitamente caracterizadas antes e após irradiação de modo a permitir uma avaliação mais concisa dos efeitos, mecânicos e químicos, da irradiação a laser nos produtos de corrosão seleccionados para este estudo.

2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Pretendia-se preparar amostras cujos produtos de corrosão fossem comparáveis aos que se apresentam maioritariamente em objectos arqueológicos em ferro. Para tal, foi necessário recorrer a procedimentos experimentais que permitissem de forma controlada obter os dois principais produtos de corrosão encontrados em contexto de enterramento: a magnetite e a goetite.

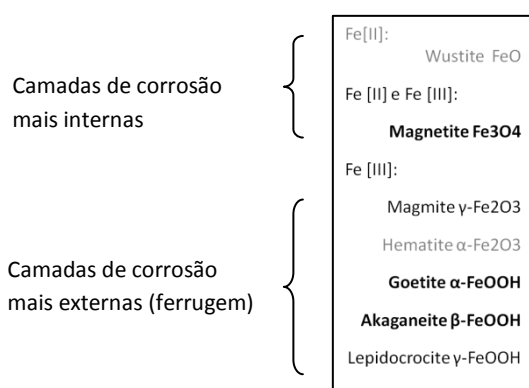


Figura 3
Quadro síntese dos produtos de corrosão de um objecto em ferro.



Figura 4

Esquema síntese da estratigrafia de um objecto em ferro com dois dos tipos de oxidação mais comuns Fe [II, III] e Fe [III].

Os produtos de corrosão do ferro encontram-se de forma generalizada na natureza, no entanto, podendo no entanto ser sintetizados em laboratório.

Existem dezasseis tipos de produtos de ferro resultantes da oxidação por O_2 e/ou H_2O . Estes estão subdivididos em óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos, ou seja, são compostos de Fe + O e/ou OH. Uma lista com alguns destes produtos é apresentada, tendo em conta o seu posicionamento relativo nas camadas de alteração (figuras 3 e 4) (2).

Na maioria dos compostos, o ferro encontra-se no estado trivalente como o $FeOOH$ e o Fe_2O_3 , o FeO , e o $Fe(OH)_2$ apresentam Fe^{II} . O Fe_3O_4 contém Fe^{II} e Fe^{III} (23).

A goetite α - $FeOOH$, assim designada pelo famoso poeta alemão Johann Wolfgang von Goeth em 1815, é um óxido de ferro hidratado, que cristaliza no sistema ortorrômbico (figura 5b) e ocorre nas rochas em todo o ecossistema.

Trata-se de um dos oxihidróxidos de ferro mais estável a nível termodinâmico à temperatura ambiente, sendo por esse motivo um dos principais produtos de corrosão em objectos arqueológicos (ferrugens velhas).

O pó de goetite é amarelo (figura 5 a), dando cor a diversas rochas, solos e depósitos de argila. Como pigmento, a goetite tem um importante papel na indústria e nas artes.

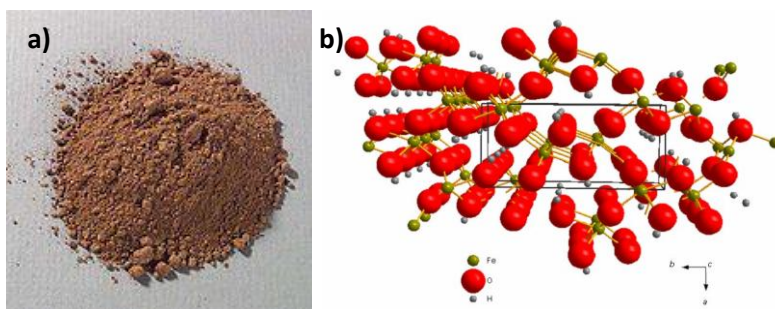


Figura 5

a) Pó de goetite e b) Estrutura cristalina da goetite².

² Imagem retirada http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Goethite_crystal_structure.jpg

A magnetite, Fe_3O_4 , é um mineral de cor preta (figura 6 a) e o seu sistema cristalino cúbico (figura 6 b) confere-lhe a capacidade de ter propriedades magnéticas, uma vez que se apresenta num estado de oxidação misto. Na natureza, a magnetite encontra-se incrustada em rochas e nos solos.

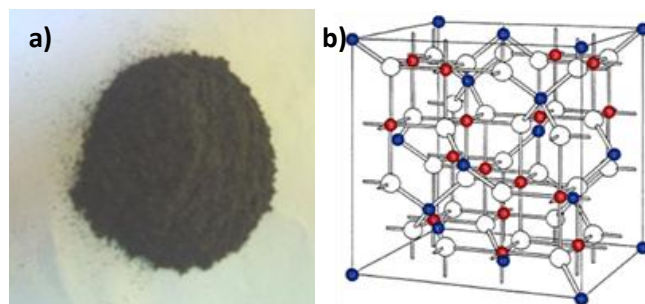


Figura 6

a) Pó de magnetite b) Estrutura cristalina cúbica da magnetite³ em que a azul se encontram representados os átomos Fe^{2+} , a vermelho os átomos numa proporção 50/50 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a branco os átomos de O.

2.1. Procedimento experimental

2.1.1. Preparação de amostras de aço/magnetite

Com o objectivo de desenvolver uma camada superficial de magnetite sobre um ferro efectuou-se o corte de um varão de aço ao carbono laminado a quente com secção quadrada – ref.^a CQFD 12X12mm – em amostras com uma espessura aproximada de 0,50mm. O corte foi efectuado num equipamento de corte de precisão ISOMET 4000 Linear Precision Saw BUEHLER® (CENIMAT) (figura 1 a) e b) em anexos). A escolha destas dimensões teve como principal razão a análise das amostras por XRD (CENIMAT), tendo em conta os limites impostos pelo porta-amostra do equipamento disponível. A intenção de produzir estas amostras teve como objectivo averiguar em que condições, para uma relativamente fina camada de magnetite sobre ferro, o substrato metálico seria ou não afectado.

Após o corte, uma das amostras (amostra St1-01) foi sujeita a uma preparação metalográfica, desbaste com lixas de grão 220, 320, 600 *mesh* e P4000 (figura 2 a) e b) em anexos), seguida de polimento em pasta de diamante com granulometria de $\frac{1}{4}\mu\text{m}$, seguida da contrastação com uma solução de NITAL⁴ para identificação da microestrutura do varão por microscopia óptica.

Também desenvolvemos a preparação de pastilhas de pó de carbonilo (consultar anexos, figuras 3, 4, 5, 6 e 7).

Para efectuar a oxidação superficial das amostras do varão em aço para magnetite, optou-se por um processo de oxidação a seco. O processo de oxidação artificial em atmosfera seca segundo o qual ocorre a formação dos óxidos tem como espécie oxidante o oxigénio do

³ Imagem retirada <http://www.cq.ufam.edu.br/moleculas/magnetita/magnetita.html>

⁴ Solução de ácido nítrico em álcool etílico a 10%

ar. Contudo este processo é relativamente lento à temperatura ambiente (24) (25). Com o objectivo de acelerar o processo de oxidação e após corte do varão de aço e polimento das amostras, algumas destas foram colocadas no interior de uma mufla a 400°C durante 48 e 120 horas (figura 10 a) e b) dos anexos).⁵

Sabe-se que a altas temperaturas, num processo de oxidação a seco do ferro, surgem os seguintes óxidos por ordem de proximidade da superfície do metal: a wustite (FeO), a magnetite (Fe₃O₄) e a hematite (Fe₂O₃). Contudo, a temperaturas inferiores a 570 °C o FeO é termodinamicamente instável, formando-se Fe₃O₄ e α-Fe₂O₃. (26) (27) Por outro lado, na oxidação abaixo dos 200°C a hematite é substituída por magmiste (γ-Fe₂O₃). Assim para as condições experimentadas, esperava-se a formação de uma camada de magnetite sob uma (fina) camada mais rica em hematite.

Terminada a manutenção a 400°C, as amostras, após arrefecimento lento no interior da mufla, apresentavam uma camada de oxidação negro-púrpura uniforme e pulverulenta (figura 10 c) dos anexos), mais externa, sobre uma camada negra, aceitavelmente aderente ao suporte metálico.⁶ A camada mais superficial, atribuída à formação preferencial de hematite, foi facilmente removida⁷, restando a camada negra mais aderente ao substrato e supostamente mais rica em magnetite, conforme se veio a confirmar.

Com o objectivo de efectuar uma caracterização mais detalhada da camada de corrosão seca produzida nas amostras procedeu-se ao corte transversal de uma das amostras (St1-02), segundo uma secção⁸ perpendicular (figura 11 a) dos anexos) a uma das superfícies oxidadas (referimo-nos aqui à superfície de secção maior que será nas outras amostras a utilizada para testar os efeitos da irradiação laser). Depois da sua montagem em resina acrílica e polimento metalográfico da superfície, tal como descrito atrás, a secção foi observada por OM e SEM.

Também efectuamos oxidação artificial em atmosfera húmida e mista (consultar anexos, figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17).

⁵ Duas outras amostras foram colocadas sobre o vidro de relógio no interior de uma estufa a 60°C durante 48 horas. Desta experiência não se obtiveram resultados de oxidação visíveis.

⁶ Foram ainda testadas outras condições em mufla – a 110°C (48h) *Resultado*: Oxidação pouco espessa, mas muito coesa e uniforme e a 500°C (24h) *Resultado*: Oxidação espessa, pouco uniforme, facilmente destacável.

⁷ A remoção da camada pulverulenta foi efectuada através de limpeza com papel e pistola de azoto gasoso.

⁸ Condições de corte 2000rpm – 2,0mm/min

2.1.2. Preparação de amostras de goetite

Tendo em conta que outras tentativas de produzir o oxihidróxido pretendido não foram atempadamente bem sucedidas (consultar anexos) optou-se por produzir amostras de goetite α -FeOOH a partir de um pó de goetite comercial – goetite CAS 20344-49-4 da SIGMA-ALDRICH®. De acordo com o fornecedor, este produto apresenta quantidades variáveis de MgO_2 , SiO_2 , CaO e Al_2O_3 .

Com esse fim procedeu-se à preparação de pastilhas por compactação em prensa hidráulica⁹. Para a preparação das pastilhas de goetite efectuou-se a pesagem do pó em função do volume¹⁰ pretendido, sendo a prensagem realizada a 1000Lb de carga. Para o efeito utilizou-se uma matriz metálica com secção quadrada, 10x10mm, resultando em pastilhas com cerca de 5mm de espessura (figura 18 a), b) e c) dos anexos).

2.2. Equipamentos

Nos diversos processos de produção de amostras foram utilizados diversos equipamentos nomeadamente: serras de corte marca STRUERS Labotom® Spindle speed 50Hz 3000rpm (DCM FCT UNL) e ISOMET 4000 *Linear Precision Saw* BUEHLER® (CENIMAT FCT UNL)¹¹, lixas de polimento (DCM FCT UNL), estufa de secagem marca BINDER® (DCM FCT UNL), mufla marca Termolab® Tipo MLM (CENIMAT FCT UNL), placa térmica marca SELECTA com sistema vácuo (FCT UNL DCM), câmara de nevoeiro salino marca ASCOTT® (DCT FCT UNL), prensas hidráulicas marca FRED F. CARVER Inc® (LNEG) e CARVER® Laboratory Press Model 2702 (CENIMAT), balança de precisão marca KERN® 440-47N (CENIMAT FCT UNL).

3. CARACTERIZAÇÃO DO FEIXE LASER

A caracterização do feixe efectuou-se através da caracterização geométrica – diâmetro da secção transversal ao longo do eixo óptico, localização do diâmetro mínimo (ponto focal) e divergência, e da caracterização energética do feixe – energia por impulso, potência média¹², frequência, fluência¹³, e distribuição de energia na secção transversal do feixe.

De notar que os valores de divergência do feixe laser, comprimento de onda da radiação e duração temporal dos impulsos não foram determinados experimentalmente por serem dados fornecidos pelo fabricante relativamente a este equipamento.

⁹ Prensa hidráulica FRED F. CARVER Inc® (LNEG)

¹⁰ 1,10g por pastilha

¹¹ Condições de corte: *cutting lenght* 26.16mm/26min; 2000 rpm – 2,0nm/min

¹² Energia por unidade de tempo

¹³ $F = E \text{ (mJ)} / A \text{ (mm}^2\text{)}$

3.1. Equipamento laser

O equipamento utilizado neste estudo foi o SMART CLEAN II, propriedade da empresa Arqueologia e Património, um sistema equipado com uma fonte laser de Nd:YAG (1064nm), que emite um feixe laser no infravermelho, e um apontador de diodo, que emite um feixe vermelho visível (figura 19 a) e b) dos anexos).

Trata-se de um laser com características específicas no que diz respeito às energias e durações de impulso com que opera, situando-se na gama dos lasers de impulso de duração intermédia – 50-110µs (SFR).¹⁴

No processo de caracterização do feixe através da selecção de diversos parâmetros foram também utilizados atenuadores poliméricos de marca OPHIR®, com o objectivo de permitir um ajuste fino da energia do feixe que atinge a superfície das amostras a irradiar.¹⁵

Uma das razões para a escolha deste equipamento prendeu-se com o facto de este laser fazer a entrega do feixe através de fibra óptica, permitindo não só irradiar uniformemente a área atingida bem como reproduzir em montagem laboratorial a distância com que habitualmente o operador irradia o objecto.

A fibra óptica é finalizada por um punho destinado a ser manuseado pelo operador, no interior do qual se aloja um sistema óptico ajustável, que permite variar a convergência do feixe à saída e assim adaptar a distância de trabalho.

As especificações fornecidas pelo fabricante do equipamento laser (consultar tabela1 em anexos) bem como os valores correspondentes às medições efectuadas durante a caracterização do feixe laser utilizado neste estudo (consultar tabelas 2 e 3, em anexos).

3.2. Caracterização geométrica

A medição dos diâmetros da secção transversal do feixe laser (*spot*) em função da distância à fonte (punho terminal da fibra óptica) tem como principal objectivo determinar a relação entre a quantidade de energia que chega ao alvo e a área irradiada, sendo que esta relação entre as duas grandezas designa-se por fluência ou densidade energética, factor determinante na selectividade e eficácia do processo de limpeza laser.

Tendo em conta que o diâmetro do *spot* varia com o plano de melhor focagem, e que este varia em função da posição de ajuste do punho e da distância ao alvo, foram efectuadas

¹⁴ Sistema *Short Free Running*.

¹⁵ Os valores de atenuação foram alvo de medição

medições para determinar o diâmetro do *spot* para cada uma das posições do punho possíveis (consultar tabela 2 em anexos).

As medidas do diâmetro do *spot* foram obtidas pelo valor médio da dimensão das marcas deixadas em papel *Zap-it*¹⁶ (figura 20 a) e b) dos anexos), pela irradiação laser em impulso único, realizadas em cinco pontos distintos.

Um dos objectivos do estudo dos efeitos de determinados parâmetros de irradiação na superfície dos objectos é que este reproduza sempre que possível as condições reais de trabalho de um conservador-restaurador; assim durante a irradiação das amostras fixou-se o punho em duas posições: a uma distância de 70mm e a 114mm do alvo e mediu-se o diâmetro do *spot* em cada uma das posições do punho em modo de focagem manual (consultar tabela2, em anexos).

Com base nas medições efectuadas verificou-se que a 70mm e a 114mm do alvo e na posição de ajuste do punho 10 e 5 respectivamente se obtinha um diâmetro conveniente, 1,9mm e 3,2mm, em relação às dimensões das amostras.

3.3. Caracterização energética

Embora o painel do equipamento indique a energia dos impulsos emitidos, verificou-se que o valor real era inferior ao indicado no painel; este facto pode dever-se a desgaste da fonte laser, envelhecimento da lâmpada de bombeamento ou perdas na fibra óptica, entre outras razões.

De modo a realizar a caracterização energética foi necessário medir para as diferentes energias indicadas em painel, a correspondente energia dos impulsos laser à saída do punho (consultar tabela3 em anexos).

Usando o equipamento LABMASTER Coherent® mediu-se o valor médio da energia dos impulsos. Sendo esta energia demasiado elevada e capaz de danificar a superfície do sensor, usaram-se diferentes elementos atenuadores.

Através da medição da energia sem e com atenuador foi possível calibrar os atenuadores para o comprimento de onda utilizado, conhecer os valores de energia emitida por impulso e relacionar com o valor da energia indicada no painel.

3.3.1. Obtenção do perfil do feixe

Ainda com o objectivo de efectuar a caracterização energética, e recorrendo ao equipamento de medição LABMASTER Coherent® e ao software SPIRICON® realizou-se a

¹⁶ Papel específico para caracterização de feixes laser.

recolha e processamento de dados referentes à distribuição de energia emitida pelo feixe para diversos valores de energia (figura 21 a), b) e c) dos anexos), verificando uma uniformidade de distribuição da energia na secção transversal do feixe laser (consultar Anexos – caracterização de feixe laser).

4. IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Concluída a fase de caracterização do feixe laser e dos seus parâmetros operativos iniciou-se a montagem experimental do processo de irradiação das amostras produzidas artificialmente. Em laboratório foi desenvolvida a montagem experimental de acordo com os objectivos predefinidos.

O procedimento experimental pode ser descrito em quatro fases: 1ª - posicionou-se a superfície da amostra a irradiar numa posição perpendicular ao feixe e a uma distância fixa predefinida; 2ª - a amostra foi irradiada em modo de impulso único (*single shot*), em várias posições sucessivas em linhas paralelas, por impulsos com a mesma energia na mesma linha e cada linha com um valor crescente de energia por impulso; 3ª - a amostra foi irradiada em modo pulsado com um valor fixo de energia por impulso, mas com um número constante e predefinido de impulsos, em várias posições sucessivas em linha, e com um valor crescente de frequência de impulso de linha para linha (figura 52 a) e b) dos anexos); 4ª - irradiação de amostras em toda a sua superfície, com um conjunto de parâmetros (energia, fluência, frequência e número de impulsos) considerado de interesse para análise, com base na observação dos resultados anteriores.

As primeiras amostras a serem sujeitas a irradiação foram as de aço/magnetite, seguindo-se as pastilhas de goetite. As tabelas 4 e 5 em anexo, apresentam as condições de irradiação a que cada uma das amostras foi sujeita.

As amostras artificiais de magnetite foram irradiadas utilizando uma distância ao alvo fixa de 70mm, e posição constante de punho 10, variando as frequências entre impulso único, 1Hz, 3Hz, 7Hz e 10Hz, com 1 a 20 impulsos. As energias de impulso variaram entre os 138mJ e 397mJ, com e sem atenuador. A fluência máxima registada foi de 140mJ/mm² e a fluência mínima 5mJ/mm² (Tabela 4 em anexos).

No caso das amostras artificiais de goetite a distância entre a saída do feixe e a amostra (distância ao alvo) variou entre 70 a 114mm o que fez com que a posição do punho fosse de 10 e de 5 respectivamente optimizando o ponto de focagem do feixe. As frequências utilizadas variaram entre impulso único, 1Hz, 2Hz, 3Hz, 5Hz, 7Hz e 10Hz, com 1, 10 e 20 impulsos. Os valores de energia por impulso foram entre 219mJ e 397mJ com transmissão

30%. A fluência máxima registada foi de 42 mJ/mm² e a fluência mínima 8mJ/mm² (Tabela 5 em anexos).

O objectivo destes testes foi aferir posteriormente através dos métodos de exame e análise o efeito dos diversos parâmetros de irradiação na interacção do laser com cada tipo de corrosão – magnetite e goetite.

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Técnicas e equipamentos

Para uma primeira avaliação do efeito da radiação laser sobre as superfícies, recorreu-se à microscopia óptica (CENIMAT) utilizando um equipamento DMI 5000M da LEICA®. A observação e registo digital das imagens foram efectuados em modo de *campo claro* e de *campo escuro*, sendo utilizadas diversas ampliações na observação da microestrutura das amostras.

Com o objectivo de efectuar uma caracterização mais detalhada dos materiais (aço e pó de goetite) bem como das amostras preparadas a partir destes, antes e após irradiação, relativamente a alterações de topografia e composição elementar, recorremos aos equipamentos SEM da marca Philips XL30® – BSE FGE (INETI) e SEM-EDS da marca ZEISS DCM 962® (CENIMAT) com espectrómetro de raios X por dispersão de energias (EDS) INCA X-Sight® da Oxford Instruments®.

Com o propósito de identificar as principais fases cristalinas presentes recorreu-se à difracção de raio-X XRD. Para tal utilizou-se um equipamento D MAX III C da RIGAKU® (CENIMAT) munido com ampola de Cu e um monocromador ajustado para a radiação Cu-K α .

5.2. Materiais

5.2.1. Varão de aço

A análise elementar, não quantitativa por SEM-EDS confirmou que o varão era em aço (liga Fe -C) com algum manganês (este é utilizado nos aços para se combinar com o enxofre residual) (figura 53 dos anexos).

Em OM, após contrastação da superfície polida com NITAL, observou-se que a superfície do metal apresentava uma microestrutura característica de um aço macio (semelhante aos ferros forjados, ou seja, um aço com baixo teor de carbono): matriz ferrítica com cerca de 10% de perlite o que implica, de acordo com o diagrama meta estável Fe-C, um aço com cerca de 0,1% de C (figura 54 dos anexos).

5.2.2. Pó de goetite

Nas observações por microscopia electrónica de varrimento (SEM) verificou-se que o pó de goetite não era uniforme, mas constituído por partículas de contraste e dimensões distintas. Por análises pontuais em SEM-EDS (figura 55 dos anexos) verificou-se que as regiões mais claras (imagem por electrões retrodifundidos) eram mais ricas em Fe e O (elementos atribuídos à goetite) e as zonas mais escuras as mais ricas em O, Si, Al e K (provavelmente devido à presença de alumino-silicatos em quantidades significativas no pó).

5.3. Amostras de referência

Para caracterizar as amostras procedeu-se a diversas análises em amostras de aço (oxidadas) e de goetite, não irradiadas – amostras de referência. A análise destes dois tipos de amostras teve como objectivo principal a caracterização elementar e estrutural para comparação com as amostras submetidas aos testes de irradiação.

5.3.1. Aço oxidado a 400°C/48h (amostra St1-02)

A análise por XRD de uma das superfícies oxidadas, permitiu confirmar a presença de magnetite e, em menor proporção (picos relativamente menos intensos), de hematite. Nos difractogramas realizados, antes e após a remoção da camada pulverulenta mais superficial¹⁷, não se detectaram diferenças significativas (figuras 57 e 58 dos anexos).

A espessura da camada de oxidação foi avaliada por OM, para uma secção transversal às superfícies oxidadas (figura 56). O valor médio da espessura da camada é inferior a 5µm.

5.3.2. Aço oxidado a 400°C/120h (amostra A11)

As amostras de varão de aço ao carbono seleccionadas para serem irradiadas foram sujeitas a um tempo de oxidação em mufla de 120h a 400°C. De seguida, procedeu-se à caracterização da superfície de uma amostra de referência oxidada nas mesmas condições – a amostra referenciada por A11. Para além da observação e registo em OM esta amostra foi ainda submetida a análise por XRD onde se verificou a presença de picos de magnetite e hematite, e ainda dos picos de ferrite, provenientes do substrato (as intensidades são comparáveis às obtidas para a oxidação durante 48h) (figura 60 dos anexos). Numa outra amostra (A6), irradiada parcialmente na sua superfície, uma secção transversal às superfícies maiores oxidadas foi analisada por SEM (figura 59 dos anexos). A espessura média da camada

¹⁷ A limpeza da camada superficial foi feita com papel e pistola de azoto gasoso comprimido

oxidada para uma região não irradiada foi avaliada em 4,7 μ m (valor que não diferiu significativamente do obtido para a oxidação durante 48h à mesma temperatura).

5.3.3. Pastilha de goetite (amostra A9)

No caso da goetite, na amostra de referência **A9** identificaram-se por XRD os picos correspondentes à goetite e ao quartzo, entre outros picos menores não identificados (figura 7).

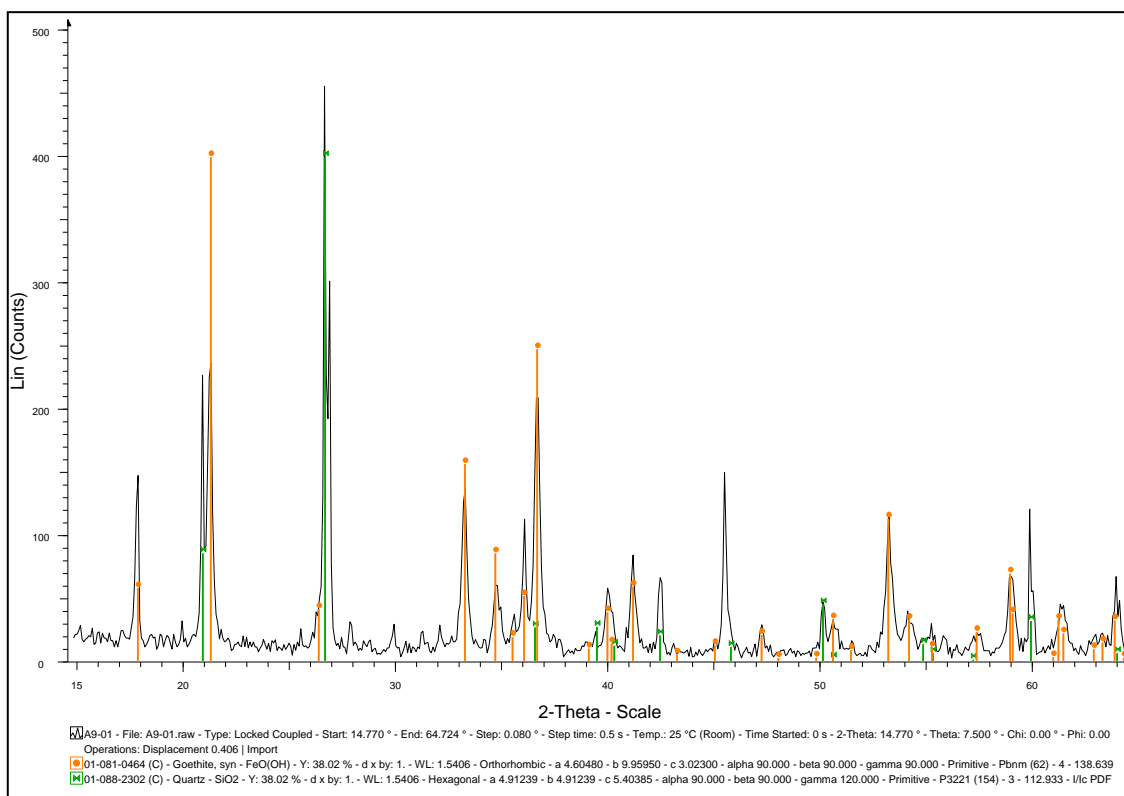


Figura 7
Difratograma da amostra A9 (XRD)

5.4. Amostras de aço/magnetite irradiadas

Após os testes de irradiação, as superfícies das amostras de magnetite foram examinadas através de microscópio óptico para avaliar o tipo de alteração ocorrida na superfície.

Foram usadas diversas condições de irradiação, com uma distância ao alvo constante de 70 mm e posição de punho 10, os valores das energias emitidas situaram-se entre 138mJ e 397mJ. A frequência dos impulsos também variou entre o impulso único, 1Hz, 3Hz, 5Hz, 7Hz e 10Hz, e o número de impulsos sobrepostos alternou entre 1 e 20 (consultar Tabela 4 em anexos).

Verificou-se que para fluências de poucos mJ/mm^2 , com impulso único, a superfície da amostra não parece sofrer qualquer tipo de alteração - amostra A1c (consultar ilustração 63 dos anexos), no entanto, a partir uma fluência de 15mJ/mm^2 , com impulso único observa-se uma alteração na coloração da superfície de algumas amostras (A1b, A2a e A3a (figura 8 e figuras 62, 65 e 69 dos anexos).

Para fluências de 23mJ/mm^2 começa a verificar-se indícios de fusão pontual dos produtos de corrosão presentes na superfície da amostra – A2b, A2c, A2d, A5a, A5b, A5c e A5d (figura 9 e anexos); esta alteração da superfície observa-se sobretudo à medida que se aumentou a frequência e o nº de impulsos (de 1 a 20). São ainda observáveis sinais de fusão nas superfícies de irradiadas com fluências de 42mJ/mm^2 – A3d e A5e (figuras 72 e 82 dos anexos). No caso da amostra A3c irradiada com fluência de 34mJ/mm^2 ocorreu alteração de coloração (escurecimento) bem como fusão pontual (figura 9 a) e b) e anexos)

Com uma fluência de 49 mJ/mm^2 , em impulso único, sem atenuação verifica-se a fusão parcial da superfície e o surgimento de *craquelet* no substrato da amostra (poderá ocorrer devido ao rápido arrefecimento superficial) – amostra A1a (figura 11 a)).

O fenómeno de fusão tornou-se ainda mais evidente na fluência 114mJ/mm^2 , em que a amostra foi irradiada em impulso único, sem atenuador – amostra A3d (figura 72 dos anexos). Esta fusão em alguns pontos foi acompanhada por arranque de material, possivelmente devido à fragmentação e ejeção de material da superfície – amostra A3e (consultar figura 73 dos anexos).

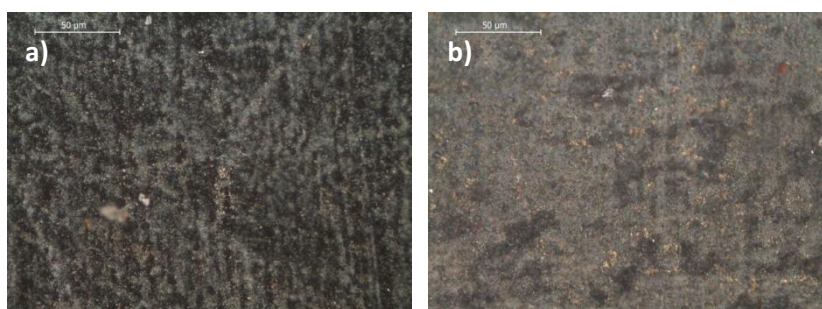


Figura 8

a) Amostra A2a. Frequência de impulso único e fluência 15mJ/mm^2 b) Amostra A1b. Frequência de impulso único e fluência 15mJ/mm^2 . Observa-se alteração de coloração em ambas as amostras.

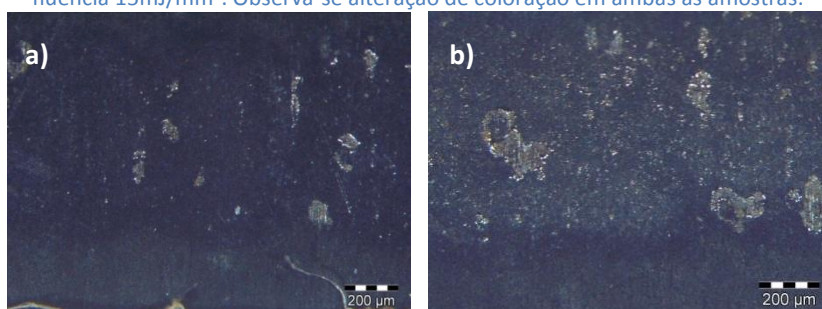


Figura 9

a) Amostra A3b. Frequência de impulso único e fluência 27mJ/mm^2 b) Amostra A3c. Frequência de impulso único e fluência 34mJ/mm^2 . Verifica-se alteração de coloração (escurecimento) e fusão pontual em ambas as amostras.

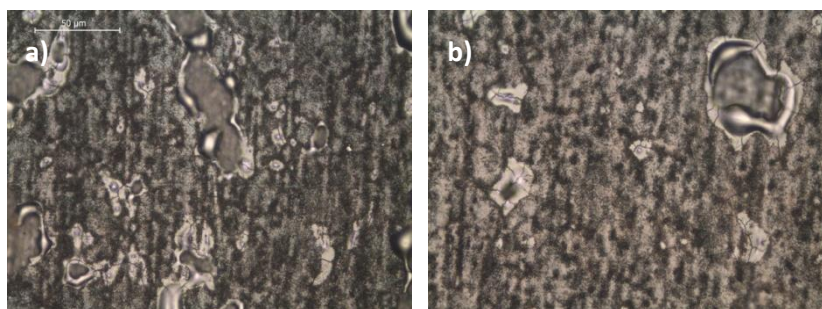


Figura 10

a)Amostra A2b. Frequência de impulso único e fluência 23mJ/mm² b)Amostra A2c. Frequência de impulso único e fluência 27mJ/mm².Nestas condições de irradiação verificou-se fenómenos de fusão e arranque de material.

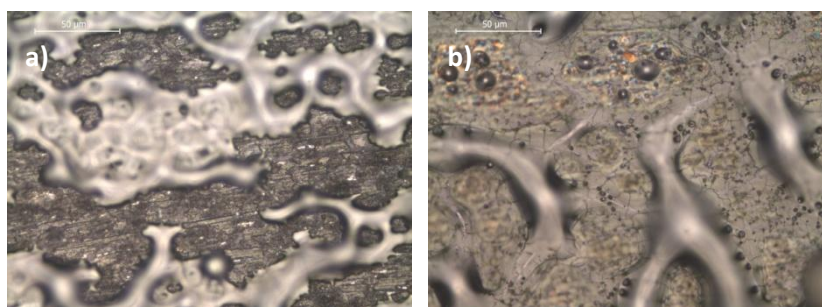


Figura 11

a)Amostra A1a. Frequência de impulso único e fluência 49mJ/mm² b)Amostra A1d. Frequência de impulso único e fluência 114mJ/mm². Nestas amostras observa-se fenómeno de fusão dos produtos de corrosão e aparecimento de *craquelet* nas camadas subjacentes

Tendo por base a caracterização prévia das amostras de referência (em particular as que se referem à amostra A11) foi possível comparar e avaliar através de métodos de exame e análise utilizados alguns dos efeitos da irradiação das superfícies por laser variando parâmetros predefinidos (tais como energia, fluência, número e frequência de repetição de impulsos). Seguem-se os resultados comparativos mais relevantes.

A amostra A6 irradiada com 1Hz de frequência e uma fluência de 15mJ/mm², foi sujeita a análise por microscopia óptica, SEM, SEM-EDS e XRD.

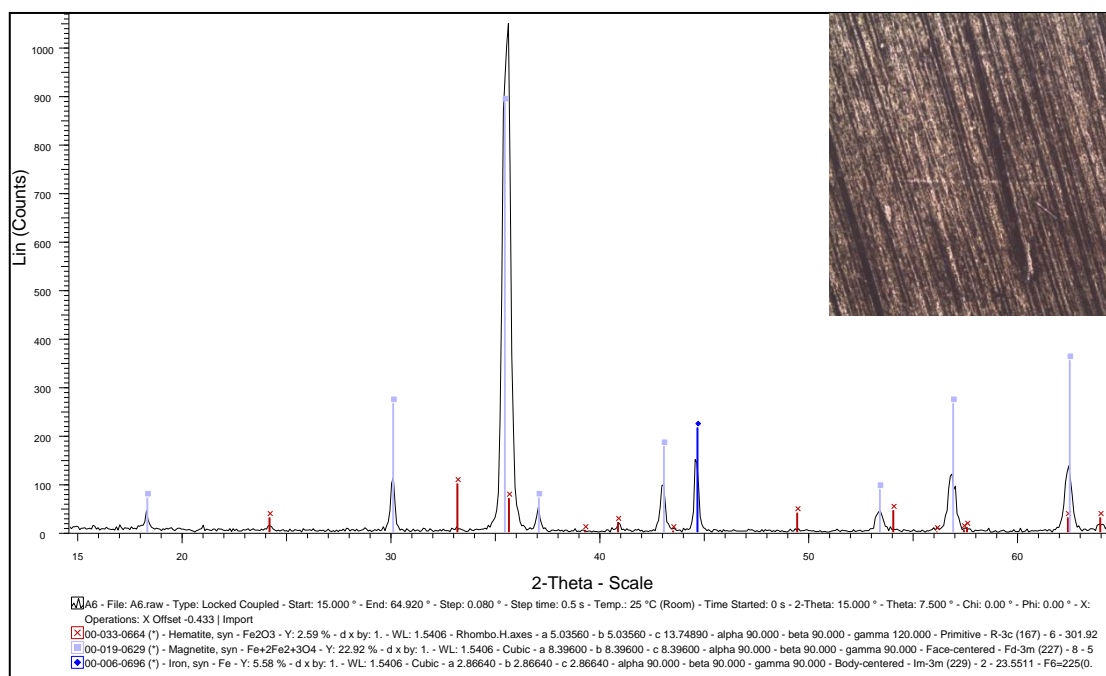


Figura 12
Difractograma da amostra irradiada A6 (XRD) e pormenor da amostra A6 (OM).

Em OM constata-se que a irradiação provocou um efeito mecânico na superfície (não existe imagem OM de pormenor). Em XRD surgem picos de magnetite (maior intensidade), hematite e ferrite (sinal atribuído ao substrato metálico) (figura 12). Em comparação com a análise por XRD da amostra de referência (A11) observa-se uma diminuição da intensidade dos picos de magnetite e hematite, e um ligeiro aumento de intensidade dos picos referentes à ferrite, provavelmente devido à diminuição da camada arrancada por laser a energias superiores a 15mJ/mm².

Através da análise das amostras constata-se que de um modo geral a interacção da radiação laser com a superfície das amostras, mesmo em fluências mais baixas provocou uma alteração da coloração (escurecimento). Esta alteração poderá dever-se ao aumento de temperatura nas zonas irradiadas da superfície das amostras e à perda de oxigénio – numa situação de pré-fusão – efeito foto térmico e fotoquímico.

Também se observaram fenómenos de fusão pontual ou generalizada em condições de maior fluência e de maior repetição de impulsos, chegando por vezes a detectar-se a presença de ferrite o que demonstra que a superfície metálica foi também afectada – efeito foto térmico.

Verificaram-se ainda fenómenos de arranque de material que indicam que em determinadas condições de irradiação ocorrem possivelmente a ondas de choque geradas pela expansão e retracção do volume das camadas de produtos de corrosão, provocando a sua ablação – efeito fotomecânico.

5.5. Amostras de goetite irradiadas

Após os testes de irradiação, as amostras de goetite foram examinadas através de microscópio óptico para determinar o nível de alteração ocorrido em cada parâmetro operativo.

Diversas condições de irradiação foram testadas, nomeadamente a distância ao alvo que variou entre 70mm e 114mm (variando os diâmetros de spot entre 1,9mm e 3,2mm, respectivamente), frequências de impulso único a 10Hz e repetição de impulsos até 20. As fluências utilizadas foram entre 8mJ/mm^2 e 42mJ/mm^2 (consultar Tabela 5 em anexos).

De um modo geral observou-se uma alteração da morfologia da superfície das amostras em qualquer das condições seleccionadas (figura 13), provavelmente devido à ejeção de material granular da superfície. No entanto para além da alteração morfológica e de coloração – amostras A4, A8, A13 – consultar anexos) registaram-se fenómenos de fusão (figura 14) em todas as amostras embora variando a sua extensão e intensidade. Por outro lado, confirmou-se que o aumento da fluência, a frequência e a duração dos impulsos influencia directamente a interacção da radiação com o substrato provocando o arranque e fusão de material (“crateras” da amostra A12) (figura 15).

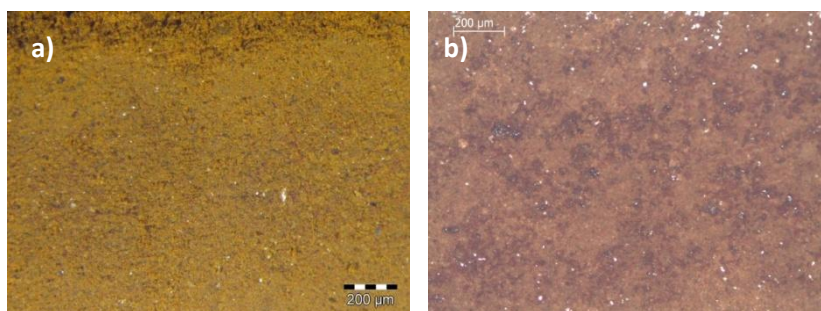


Figura 13

a) Amostra A8a. Frequência de impulso único e fluência 8mJ/mm^2 (OM) b) Amostra A4a. Frequência de impulso único e fluência 23mJ/mm^2 (OM). Em ambas as amostras observa-se alteração de coloração e fusão pontual.

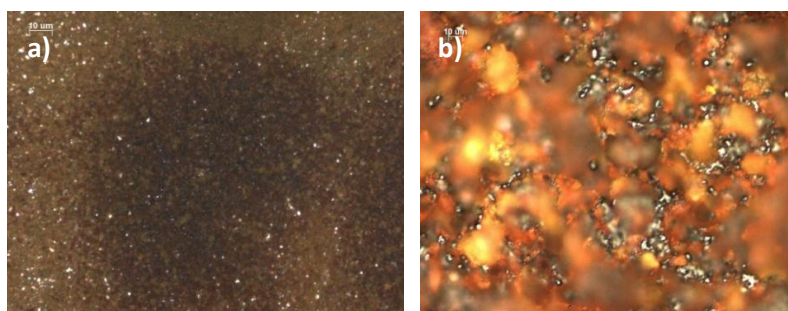


Figura 14

a) Amostra A13a. Frequência de impulso 1Hz, 10 impulsos em cada *spot* e fluência 8mJ/mm^2 (OM) b) Amostra A13e. Frequência 10 Hz, 20 impulsos em cada *spot* e fluência 8mJ/mm^2 (OM). Em ambas as amostras observa-se alteração de coloração (escurecimento) e fusão, sobretudo na frequência mais elevada e maior repetição de impulsos.

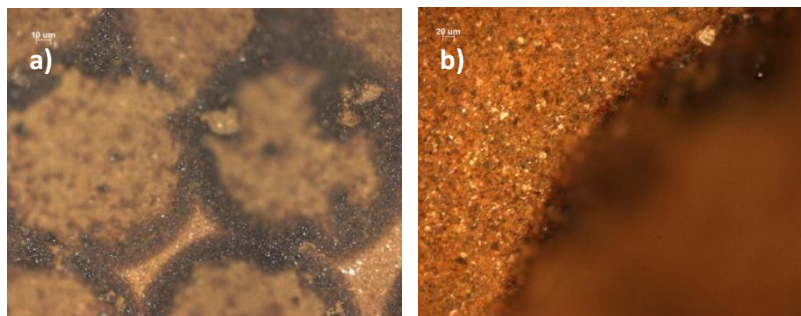


Figura 15

a) e b) Amostra A12. Frequência impulso único, 20 impulsos em cada spot e fluência 23 mJ/mm^2 . Nesta amostra verifica-se o arranque e fusão de material.

A amostra A7, irradiada com impulso único com uma fluência de 15 mJ/mm^2 , foi sujeita a análise por microscopia óptica e por XRD (figura 16).

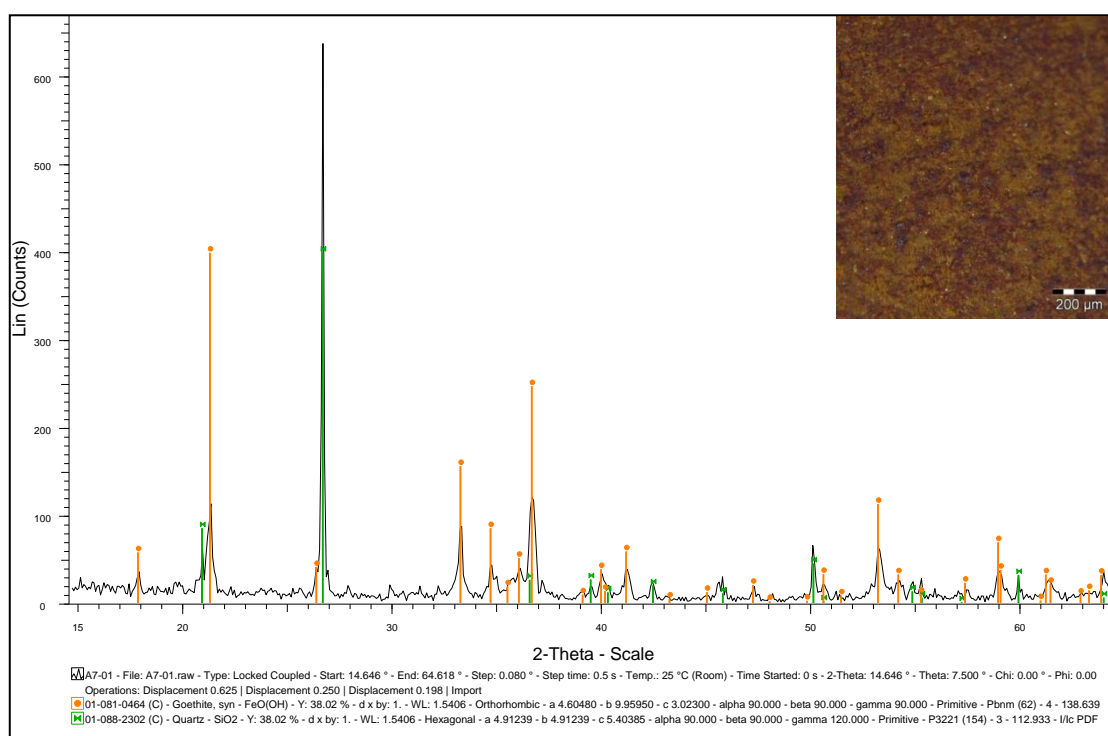


Figura 16

Difractograma da amostra irradiada A7 (XRD) e pormenor da superfície irradiada da amostra A7 (OM)

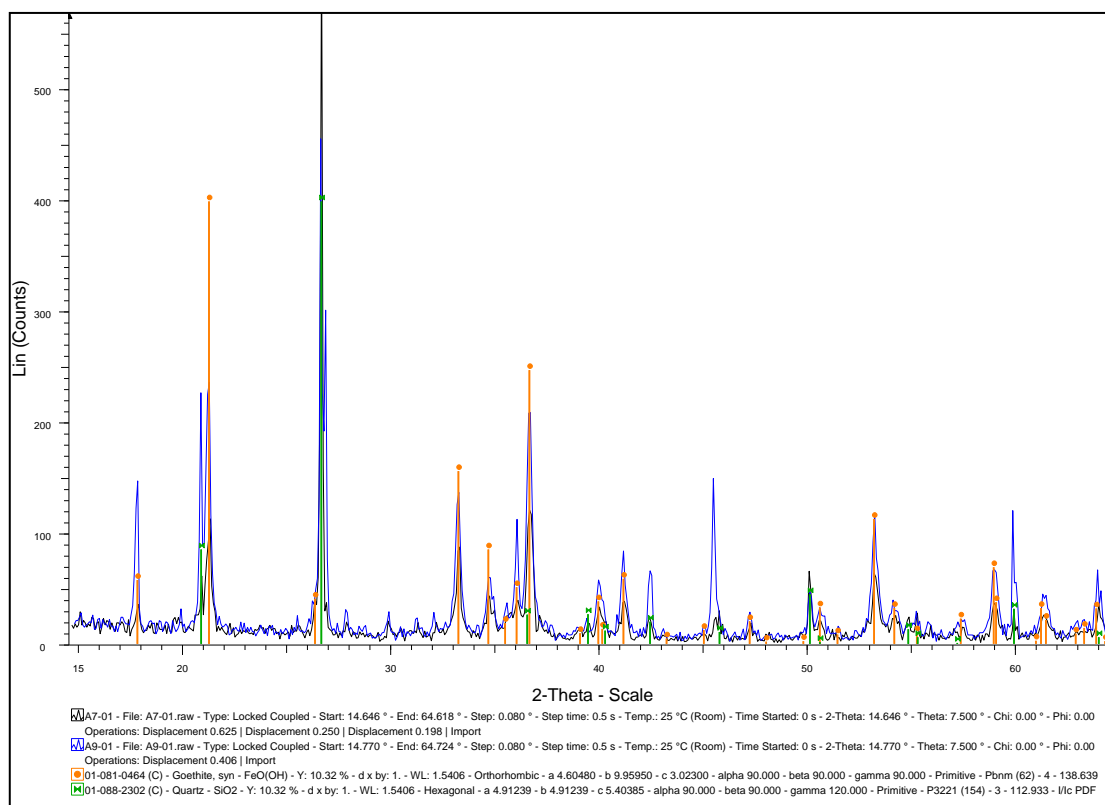


Figura 17

Comparação de difractogramas entre a amostra de referência A9 e a amostra irradiada A7 (XRD)

Esta amostra foi irradiada em toda a sua superfície. Através de observação em OM, não se detectaram regiões onde ocorresse fusão. Esta amostra apresenta os picos de difração para a goetite com menor intensidade após a irradiação que se atribui a uma remoção preferencial da goetite relativamente aos alumino-silicatos presentes no pó. Por XRD não se detectou qualquer transformação da goetite - amostra A7 (figura 17) resultado que já havia sido referido por alguns autores (28). Como esperado, para além dos picos de goetite o espectro apresenta também outros picos atribuídos à falta de pureza do pó de goetite utilizado, sendo de destacar a presença de quartzo.

A amostra A12 foi irradiada com frequência impulso único e 20 impulsos em cada zona com uma fluência de 23 mJ/mm^2 . Foram realizados exames através da microscopia óptica, SEM e SEM-EDS.

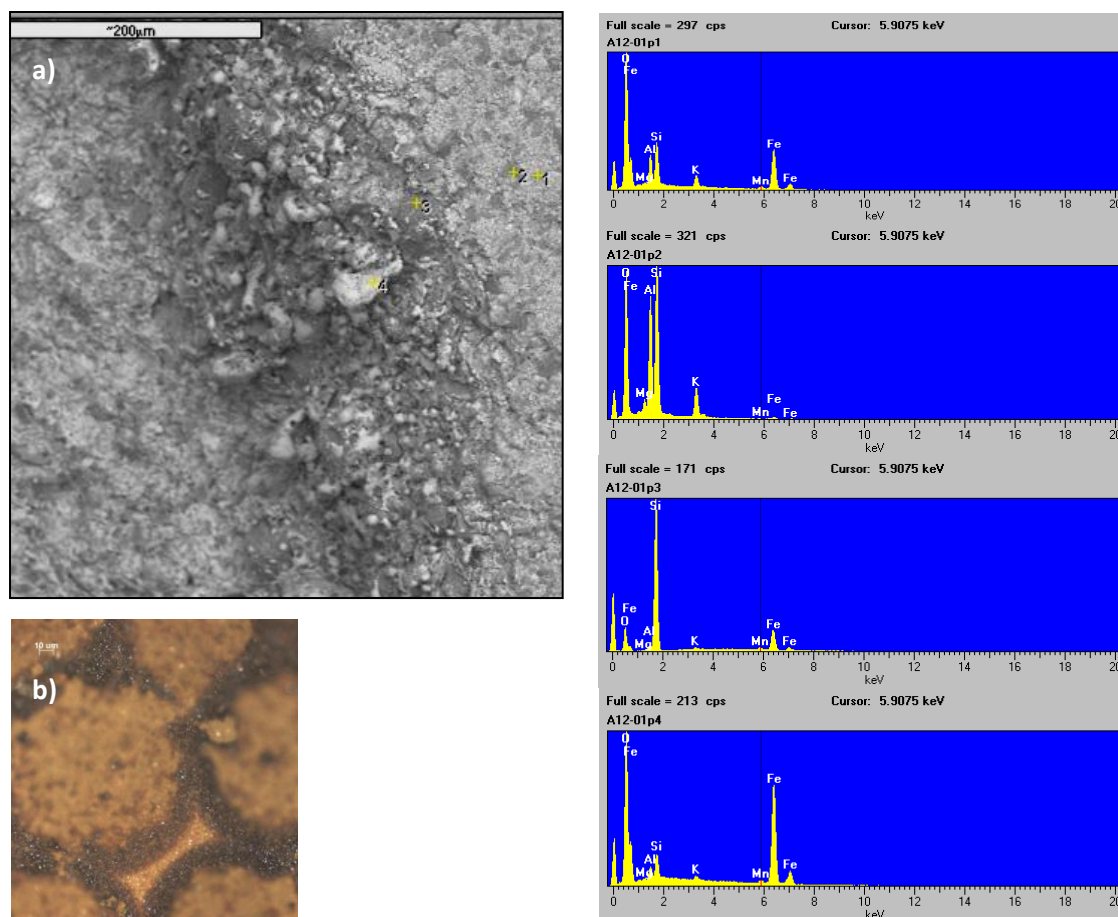


Figura 18

a) Espectros pontuais obtidos no bordo de uma das crateras da amostra A12 (SEM-EDS) b) Pormenor da zona irradiada amostra A12 (OM)

Através da observação em OM observa-se a presença de "crateras" nas zonas irradiadas, atribuíveis a um processo de ablação laser. Por SEM-EDS pontual (figura 18a), regista-se a presença de áreas mais ricas em Fe nas zonas de limite do *spot* (correspondendo a coroas mais escuras em OM e mais claras nas imagens de SEM por electrões retrodifundidos). De notar que a zona limítrofe do *spot* corresponde a valores de intensidade de energia mais reduzida do que a medida na zona central, tal como ficou demonstrado na caracterização do feixe laser. As análises pontuais por SEM-EDS permitiram verificar que, também nesta amostra, os grânulos mais claros e arredondados, deverão ser maioritariamente compostos por óxidos de ferro (apresentam maiores concentrações em Fe e O) e os grânulos mais escuros serão correspondentes aos óxidos dos elementos mais leves (maiores concentrações em Si e Al, para além de O, entre outros). Por XRD confirma-se o aparecimento de picos de hematite, inexistentes na amostra de referência (A9). Estes resultados sugerem que houve uma transformação localizada de goetite em hematite com fusão (28) (18).

A amostra A14 irradiada com uma frequência de 10Hz com impulsos entre 10 e 20. A fluência foi de 15mJ/mm^2 . Esta amostra foi analisada através de OM e XRD.

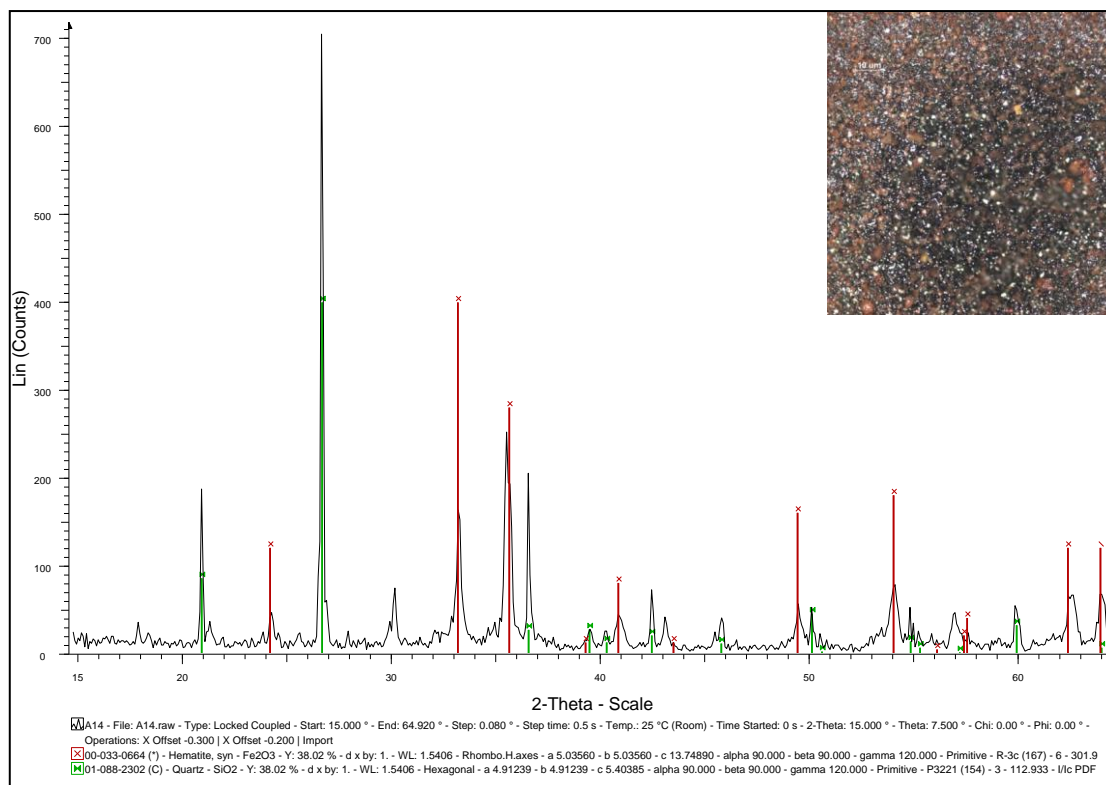


Figura 19
Difratograma da amostra A14 (XRD) e pormenor da zona irradiada da amostra A14 (OM)

Após irradiação a amostra apresentava em OM escurecimento superficial generalizado (figura 19). Em XRD identificaram-se picos de hematite, em substituição dos picos de goetite antes observados para a amostra de referência (A9) o que aponta para a transformação de goetite em hematite, transformação que poderá ter ocorrido por desidratação da goetite para hematite, com ou sem fusão. A observação detalhada sugere que existam zonas onde a goetite apenas desidratou e não fundiu e zonas onde desidratou e fundiu. Por XRD para além dos picos de hematite, identifica-se o quartzo e outros picos de menor intensidade, já presentes na amostra de referência (A9), surgem ainda os picos de hematite. Após irradiação os picos referentes à sílica aumentaram, mantendo-se os vestígios referentes a outros alumino-silicatos (figuras 19 e 20).

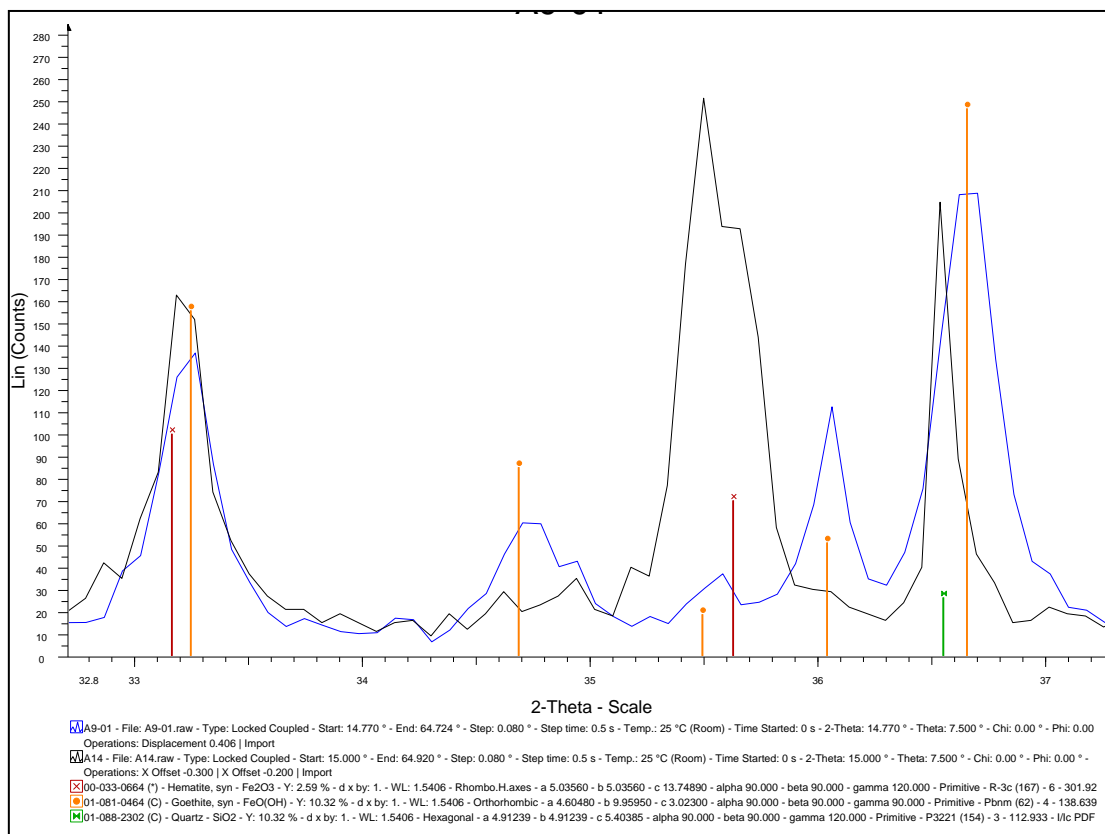


Figura 20

Comparação dos resultados de XRD entre amostra de referência A9 e a amostra irradiada A14 (XRD) ampliação para o intervalo 2 theta ~32 a ~37°

Tal como nas amostras de magnetite irradiadas, também as superfícies das amostras de goetite mais representativas (A7, A12 e A14) foram analisadas através de OM, SEM, SEM-EDS e XRD. Os efeitos da radiação nas restantes amostras irradiadas (A4a, A4b, A4c, A4d, A8a, A8b, A8c, A8d e A13) foram apenas observadas através de microscópio óptico OM.

Através da observação ao microscópio óptico e com base nos exames por XRD efectuados nas amostras A7, A12 e A14 verifica-se a presença de três tipos de processos de interacção: efeito fotomecânico, resultante na ablação de material a muito baixas fluências, também devido à natureza pouco coesa destas superfícies; efeito foto térmico, dando origem à fusão de material e transformação da goetite em hematite através de dois fenómenos: desidratação e/ou fusão.

6. CONCLUSÕES

A variabilidade da composição, profundidade e espessura dos produtos de corrosão presentes em ferros arqueológicos não permite determinar com exactidão o impacte real da irradiação laser numa intervenção de limpeza, motivo pelo qual demos preferência à preparação em laboratório de amostras homogéneas e devidamente caracterizadas.

Verificou-se que a incidência do feixe laser na superfície do material envolve fenómenos ópticos (absorção e difusão de energia), foto térmicos (desidratação e fusão) e foto mecânicos (ablação de material) dependendo dos parâmetros utilizados e das propriedades do material.

Este estudo permitiu constatar que os efeitos da interacção da radiação dos sistemas laser SFR como o *SMART CLEAN II* utilizado, variam em função de diversos parâmetros: energia emitida ou fluência, frequência e número de impulsos. Verificou-se também que a selecção destes parâmetros deve ser feita tendo em conta a natureza do suporte e da camada de corrosão nele presente.

Com base na comparação dos resultados da caracterização das amostras antes e após irradiação poderá referir-se que:

- no caso das amostras preparadas a partir do varão de aço ao carbono a camada de magnetite produzida manteve-se quimicamente inalterada após irradiação laser, no entanto, surgiram alguns vestígios de ferrite que indicam alguma invasão do substrato metálico ou remoção parcial da camada de óxido; deve-se sublinhar contudo que esta camada tinha uma espessura de cerca de 5µm. Para valores mais elevados de energia observaram-se indícios de fusão superficial, mais ou menos extensa dependendo dos valores de fluência usados para irradiar a superfície.
- nas amostras de goetite irradiadas para além dos efeitos mecânicos de ablação de material à superfície, que podem ser atribuíveis à constituição granular das amostras, observou-se uma transformação da goetite em hematite que poderá ter ocorrido por desidratação com ou sem fusão.

Partindo dos resultados obtidos neste estudo, foi possível identificar, para cada produto de corrosão (magnetite e goetite), as condições operativas necessárias para proceder à remoção das camadas mais superficiais de óxido bem como promover a sua alteração para fases cristalinas mais estáveis.

Contudo é ainda necessário, num trabalho futuro, prosseguir a investigação acerca desta interacção, nomeadamente usando outro tipo de amostras e outros parâmetros operativos, tendo em vista a optimização da aplicação da tecnologia laser.

Este estudo foi apresentado em Setembro de 2010 na Conferência:

Gas Flow and Chemical Lasers and High Power Lasers Symposium 2010

G.LASER MATTER INTERACTIONS

Pulsed laser irradiation and Modifications of Iron Oxides and Hydroxides

Anabela Hipólito (1), R.J.C.Silva (2), Margarida Pires (3)

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores

À colaboração do Professor Doutor Brás Fernandes (FCT UNL DCM CENIMAT), Professora Doutora Margarida Rolim (FCT UNL DCM), Eng.º Brito Correia (DCM INETI), Eng.ª Isabel Martins (UEP LNEG), Eng.º Filipe Neves (UEP LNEG), Dr.ª Maria João Furtado (Doutoranda de DCR), Eng.º Fernando (INETI) e Eng.º Carlos Gallano (FCT UNL DCT) e ao Dr. Ricardo Teixeira e Dr. Vítor Fonseca da empresa Arqueologia e Património.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Siano, S.** Principles of Laser Cleaning in Conservation. [ed.] COST G7. *Handbook on the Use of Lasers in Conservation and Conservation Science*. 2006.
2. **Koh, Y.S., Sáradý, I.** Cleaning of corroded iron artifacts using TEA CO₂ and Nd:YAG lasers. *Journal of Cultural Heritage*. Elsevier, (2003), pp. 129-133.
3. **Oh, S.J. e Cook, D.C. and Townsend.** Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine products Interactions* . (1998), Vol. 112 , pp. 59-65.
4. **Hoerlé, S., Mazaudier, F., Dillmann, Ph., Santarini, G.** Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. Mechanistic modelling of wet-dry cycles. *Corrosion Science*. Elsevier, 2004, Vol. 46, pp. 1431-1433.
5. **Antunes, R.A.,Costa,I.,Faria,D.L.A.** Characterization of Corrosion Products Formed on Steels in the First Months of Atmospheric Exposure. *Revista Matéria*. UFRJ, 2003, Vol. 8, Nº1, pp. 27-34.
6. **Hipólito, A.** *Limpeza convencional versus limpeza a laser de uma peça arqueológica em ferro*. FCT UNL DCR. Lisboa : s.n., 2008. Relatório da disciplina de Projecto I e II.
7. **Pires, M., Curran, C.,Perrie,W.,Watkins, K.** Laser Cleaning:Influence of laser Beam Characteristics. *Proc.Int.Conf. LACONA VII Madrid* . Set 2007.
8. **Asmus, J.F.** Light cleaning: Laser Technology for surface preparation in the Arts. *Technology Conservation* 3. 1978, pp. 14-18.
9. **Pini, R. et al.** Tests of laser cleaning on archaeological metal artefacts. [ed.] Elsevier. *Journal of Cultural Heritage*. 2000, Vol. 1, pp. s129-s130.
10. **Asmus, J.F.** Use of lasers in the conservation of stained glass. *Conservation in Archaeology and the Applied Arts*. June, 1975, pp. 139-142.
11. **Asmus, J.F.,Westlake,D.L.and Newton,H.T.** Laser technique for the

divestment of a lost Leonardo da Vinci mural. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1975, Vol. 12 (6), pp. 1352-1355.

12. **Carlyle, L.** Laser interactions with paintings: results and proposals for further study. *Canadian Conservation Institute*. 16 Novembro 1981. relatório não publicado.

13. *Nettoyage des monuments historiques par désincrustation photonique des salissures*. **Orial, G. and Gauffillet, J.-P.** Nice : s.n., 19-22 September, 1989. Technologie Industrielle Conservation Restauration du Patrimoine Culturel, Colloque AFTPV/SFIIC. pp. 118-125.

14. **Cooper, M.** *Laser Cleaning in Conservation. An Introduction*. Oxford : Buitenworth-Heinemann, 1998.

15. **Fotakis, C., Anglos, D., Balas, C., Georgiou, S., Vainos, N.A., Zergioti, I., Zafiropoulos, V.** Laser Technology in Art Conservation. *OSA TOPS on Lasers and Optics for Manufacturing*. Andrew C. Tam, 1997, Vol. 9, pp. 99-104.

16. *Laser Techniques in Conservation in Europe*. **Salimbeni, R.** Bellingham, WA : s.n., 2005. Proceedings of SPIE, Optical Methods for Arts and Archaeology. Vol. 5857, pp. 1-11.

17. *Nd:YAG laser cleaning of heavily corroded archaeological iron objects and evaluation of its effects*. **Chamón, J., Barrio, J., Catalán, E., Arroyo, M., Pardo, A.I.** [ed.] Castillejo et al. Madrid : Taylor & Francis, 2008. Lasers in Conservation of Artworks - LACONA VIII. pp. 297-302.

18. *Investigation and optimising the laser cleaning of corroded iron*. **Korenberg, C., Baldwin, A.M., Pouli, P.** [ed.] Castillejo et al. Madrid : Taylor & Francis Group,

2007. Lasers in Conservation of Artworks - LACONA. pp. 291-302.

19. *Archaeological ironwork: removal of corrosion layers by Nd:YAG*. **Dickmann, K. et al.** [ed.] C. Fotakis & J.F. Asmus K. Dickmann. Osnabruck : Springer, 15-18 Sept 2003. Lasers in Conservation of Artworks: LACONA V proceedings.

20. **Pereira, G., Pires, M., Costa, B., Costa F.** Laser selectivity on cleaning museologic iron artefacts. *Corros. Prot. Mater.* 2008, Vol. 27.

21. **Siatou, A., Charalambous, D., Argyropoulos, V., Pouli, P.** A Comprehensive Study for Laser Cleaning of Corrosion Layers due to Environmental Pollution for Metal Objects of Cultural Value: Preliminary Studies on Artificially Corroded Coupons. *Laser Chemistry*. Hindawi Publishing Corporation, 2006, Vol. 2006, pp. 1-7.

22. **Almen, M.V., Blatter, A.** Laser beam interactions with materials-Physical Principles and Applications. *Materials Science*. Springer, 1995, pp. 1-2.

23. **Cornell, R.M., Schwerzmann.** *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003.

24. **Silva, Rui.** *Notas para apoio à disciplina de Diagnóstico e Conservação de Metais*. 2004.

25. —. *Introdução à Corrosão nos Materiais Metálicos*. 2004.

26. **Birks, N. and Meier, G.H.** *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. s.l. : Edward Arnold, 1983.

27. **Henshall, G.A.** Numerical Predictions of Dry Oxidation of Iron and Low-Carbon Steel

at Moderately Elevated Temperatures.
Materials Research Society Fall Meeting.
1996.

28. **Costa, A.R.da.** Ultra-fast dehydration and reduction of iron oxides by infrared pulsed radiation. *Scripta Materialia*. Pergamon, 2002, Vol. 47, pp. 327-330.

29. **Tremain, P.R. and LeBlanc, J.C.** The solubility of magnetite and hydrolisis and of Fell oxidation in water to 300°C. *Journal of Solution Chemistry*. Springer Netherlands, 3 de December de 2004, Vols. 9, nº6, pp. 415-442.

30. **Pavon, L., Okamoto, O. K. Einstein.** Einstein. 2007, Vol. 5(11), pp. 74-77.

31. **Diebold, U.** *Surface Science*. 2008. pp. 1297–1298. Vol. 602.

32. **Balasubramaniam, R., Kumar, A.V.R. and Dillmann, P.** Characterization of rust on ancient Indian Iron. *Current Science*. Dezembro de 2003, Vol. 85 nº11.

Índice Geral

RESUMO	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	8
2.1. Procedimento experimental	10
2.1.1. Preparação de amostras de aço/magnetite	10
2.1.2. Preparação de amostras de goetite	12
2.2. Equipamentos	12
3. CARACTERIZAÇÃO DO FEIXE LASER	12
3.1. Equipamento laser	13
3.2. Caracterização geométrica	13
3.3. Caracterização energética	14
3.3.1. Obtenção do perfil do feixe	14
4. IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS	15
5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	16
5.1. Técnicas e equipamentos	16
5.2. Materiais	16
5.2.1. Varão de aço	16
5.2.2. Pó de goetite	17
5.3. Amostras de referência	17
5.3.1. Aço oxidado a 400°C/48h (amostra St1-02)	17
5.3.2. Aço oxidado a 400°C/120h (amostra A11)	17
5.3.3. Pastilha de goetite (amostra A9)	18
5.4. Amostras de aço/magnetite irradiadas	18
5.5. Amostras de goetite irradiadas	22
6. CONCLUSÕES	28
AGRADECIMENTOS	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
ANEXOS	35

Índice de Ilustrações

Figura 1	6
Figura 2	7
Figura 3	8
Figura 4	9
Figura 5	9
Figura 6	10
Figura 7	18
Figura 8	19
Figura 9	19
Figura 10	20
Figura 11	20
Figura 12	21
Figura 13	22
Figura 14	22
Figura 15	23
Figura 16	23
Figura 17	24
Figura 18	25
Figura 19	26
Figura 20	27

ANEXOS

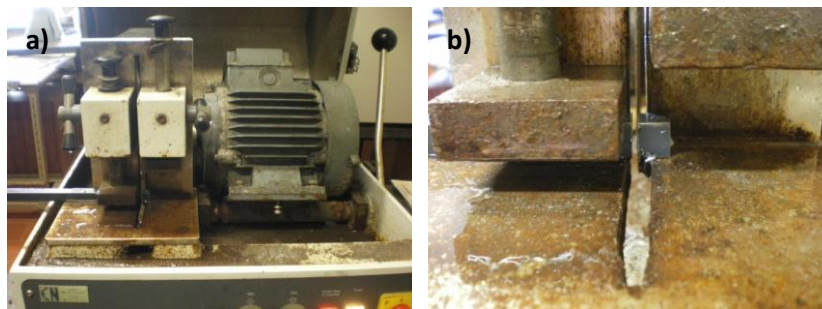


Figura 1

a) Equipamento de corte e b) Corte de amostras 12x12x5 mm a partir de varão de ferro ao carbono

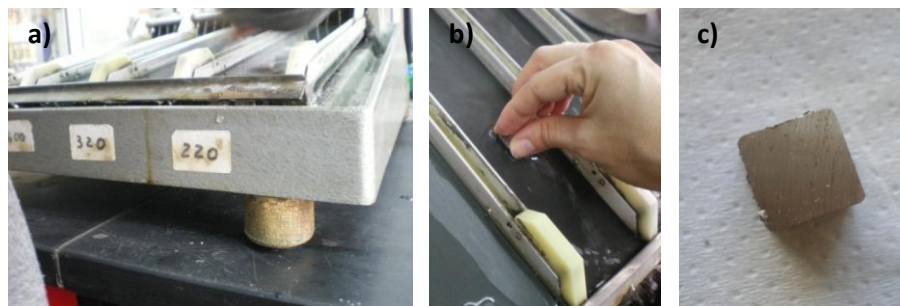
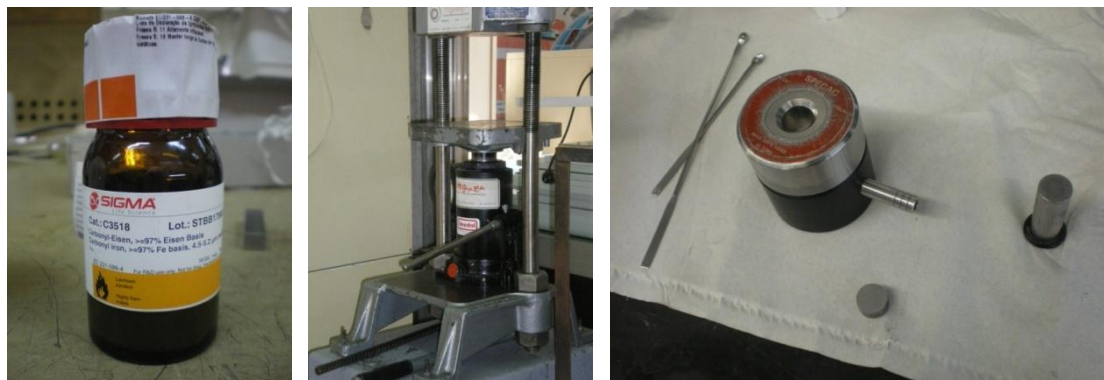


Figura 2

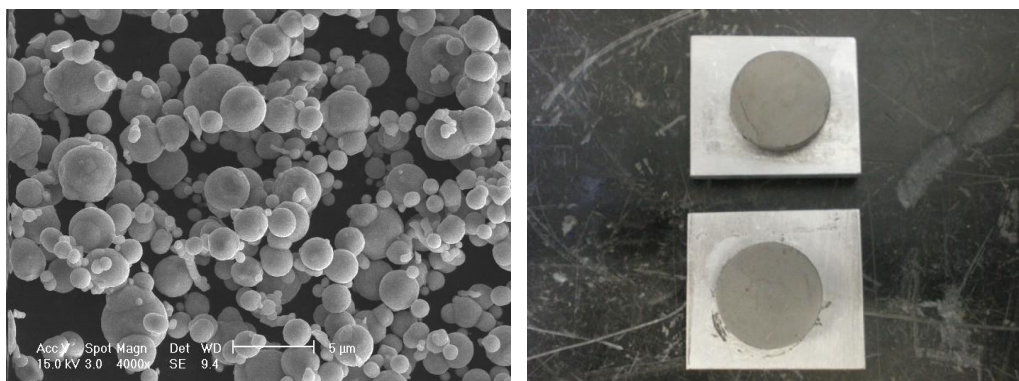
a) e b) Bancada de polimento de amostras e c) Amostra cortada e polida.

Preparação de Pastilhas de pó de carbonilo



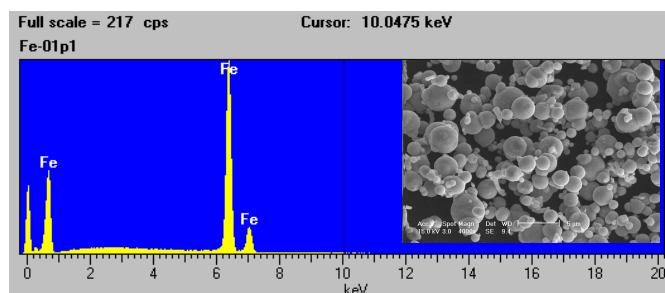
Figuras 3, 4 e 5

Preparação de pastilhas de pó de carbonilo. Pó de carbonilo, prensa hidráulica e matriz



Figuras 6 e 7

Imagem das partículas de pó de carbonilo Fe (SEM). Pastilhas de pó de carbonilo prensadas



Figuras 8 e 9

Levantamento dos elementos presentes no pó de carbonilo (SEM-EDS) e observação da morfologia das partículas de pó de carbonilo (15.0 KeV 3.0 4000x SEM)



Figura 10

a) Mufla b) amostras no interior da mufla a 400° C durante 120 horas e c) amostra com magnetite obtida através do processo de corrosão por via seca em mufla a 400°C durante 120 horas.



Figura 11

a) Corte transversal da amostra b) Resina epóxida c) Montagem de amostras em resina acrílica.

Oxidação artificial em atmosfera húmida



Figuras 12, 13 e 14

Oxidação de amostras por via húmida em estufa e sobre placa de aquecimento a 60°C durante 48 horas. Amostra obtida através do processo de oxidação húmida sobre placa de aquecimento a 60°C durante 48 horas



Figuras 15, 16 e 17

Câmara de nevoeiro salino utilizada no processo de oxidação mista. Amostra obtida através de processo de oxidação em câmara de nevoeiro salino



Figura 18

a) Pó de goetite b) Pesagem do pó c) Compactação do pó de goetite em prensa hidráulica d) Pastilha de pó de goetite prensada em matriz.

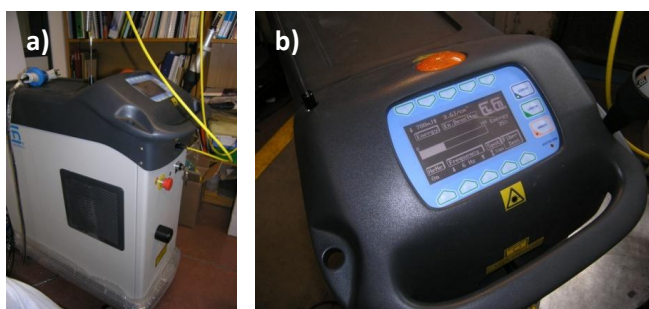


Figura 19

a) Equipamento laser Nd:YAG 1064nm – SMART CLEAN II e b) Pannel de comando.

Caracterização feixe laser

Tabela 1 Especificações da fonte de emissão do laser Nd:YAG (dados fornecidos pelo fabricante)

Especificações	Valores
Comprimento de onda	1064nm
Energia máxima emitida	2000mJ
Energia mínima	200mJ
Selectividade de energia	200-1200mJ step: 100 mJ 1400-2000mJ step: 200mJ
Modo de saída	Multimodal circular
Diâmetro de saída típico	5mm
Frequência dos impulsos	de impulso único a 30 Hz
Duração dos impulsos	130µs max
Divergência	5 mrad max

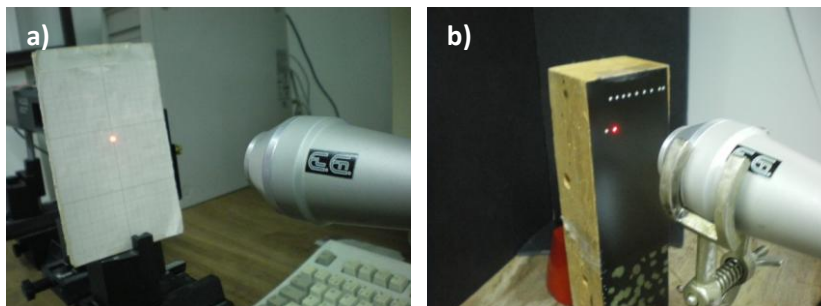
Tabela 2 Medição do diâmetro do *spot* variando a posição do punho até ao ponto de maior convergência

Ajuste manual de posição do punho	Distância ao alvo na posição de melhor focagem (mm)	Diâmetro do <i>spot</i> Valor médio (mm)
22	31	1,5
21	35	1,7
20	35	1,8
19	40	1,9
18	43	2,0
17	44	1,8
16	46	1,5
15	48	1,4
14	52	1,4
13	54	2,0
12	59	1,9
11	63	1,9
10	70	1,9
9	77	2,0
8	78	2,5
7	86	3,0
6	95	3,1
5	114	3,2
4	147	4,0
3	200	5,0
2	Pouca capacidade de focagem. Feixe colimado (ou paralelo)	Pouca capacidade de focagem. Feixe colimado (ou paralelo)
1	Feixe divergente (focagem negativa)	Feixe divergente (focagem negativa)

Tabela 3 Relação entre energia indicada no painel, energia medida e fluência à chegada ao alvo com frequência 5Hz

Energia indicada em painel (mJ)	Energia medida (mJ)	Energia emitida ¹⁸ (mJ)	Fluência (mJ/mm ²) ¹⁹
200	23	138	49
300	37	219	77
400	42	251	89
500	54	323	114
600	66	397	140
700	78	467	165
800	86	514	181
900	103	618	218
1000	120	720	254
1100	125	750	265
1200	135	810	286
1400	163	978	345
1600	186	1116	394
1800	216	1296	457
2000	234	1404	495

¹⁸ Energia real = 6 x energia medida com atenuador¹⁹ Para um diâmetro de *spot* de 1,9mm



Figuras 20
a) e b) Caracterização geométrica do feixe laser.

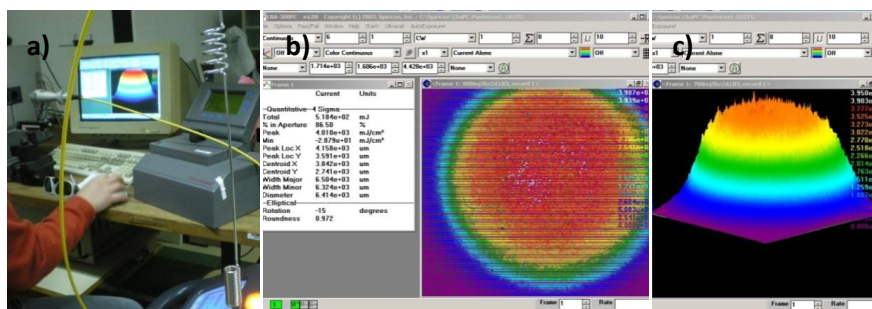
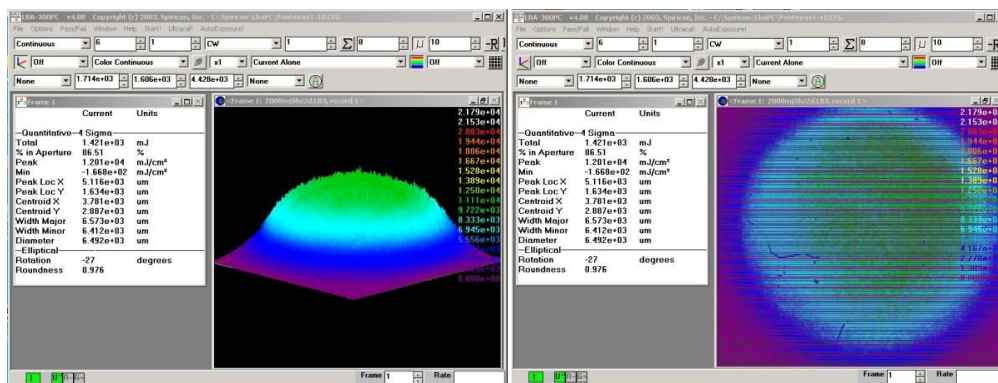
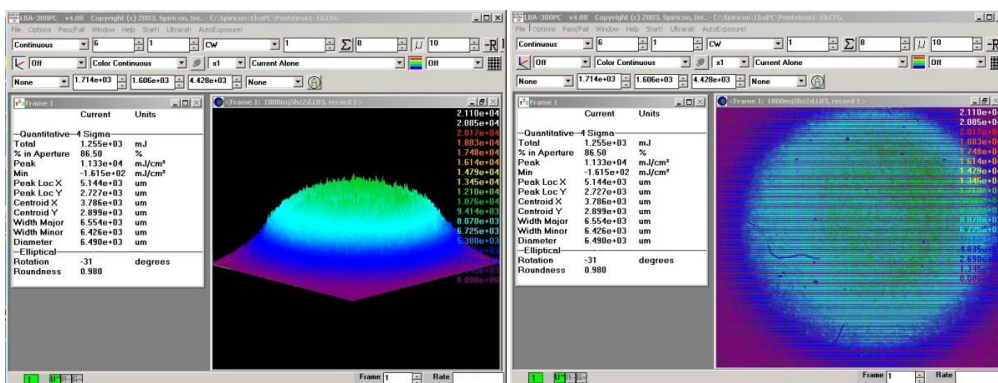


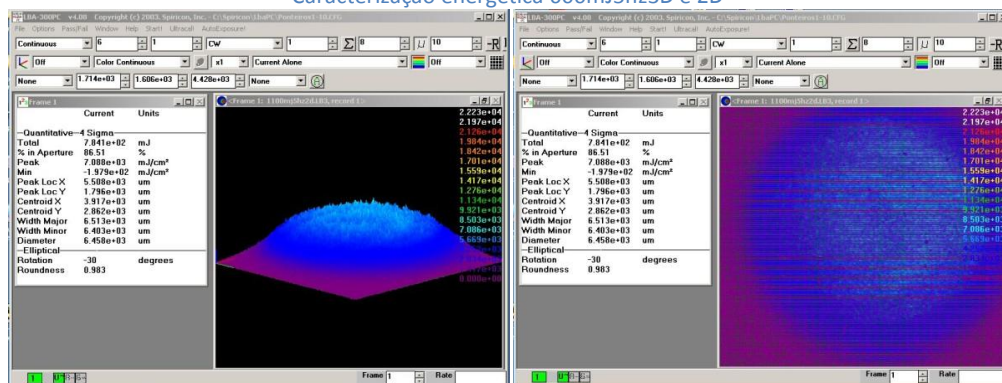
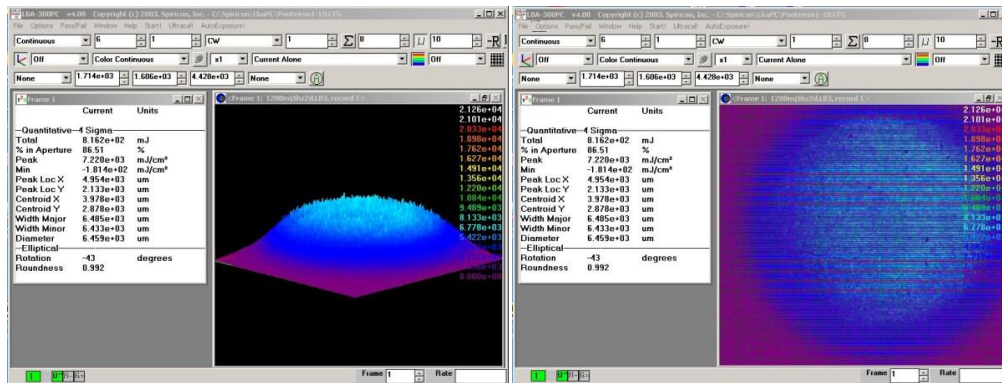
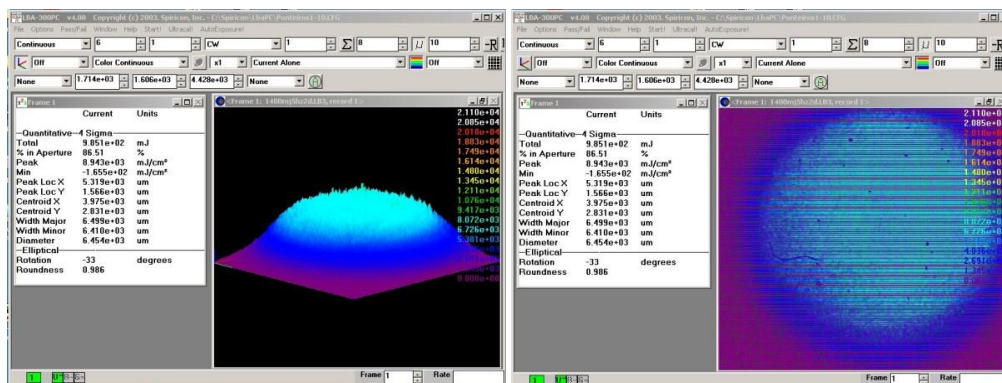
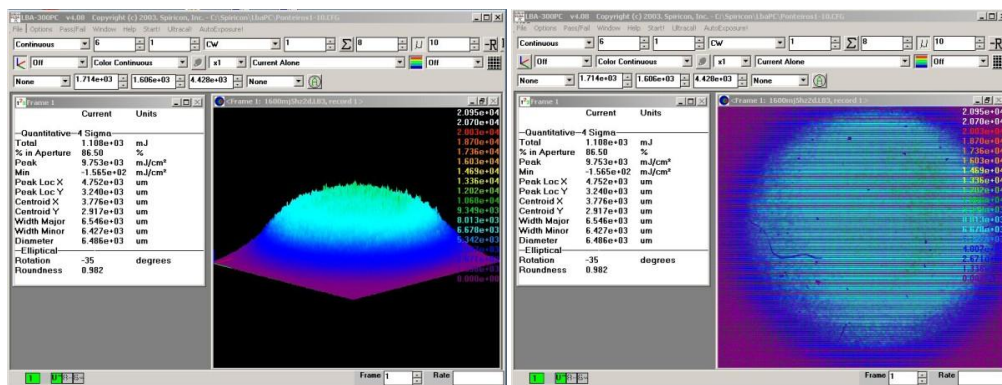
Figura 21
a) Caracterização energética do feixe laser b) e c) Distribuição de energias (perfil) no feixe em 2D e 3D.

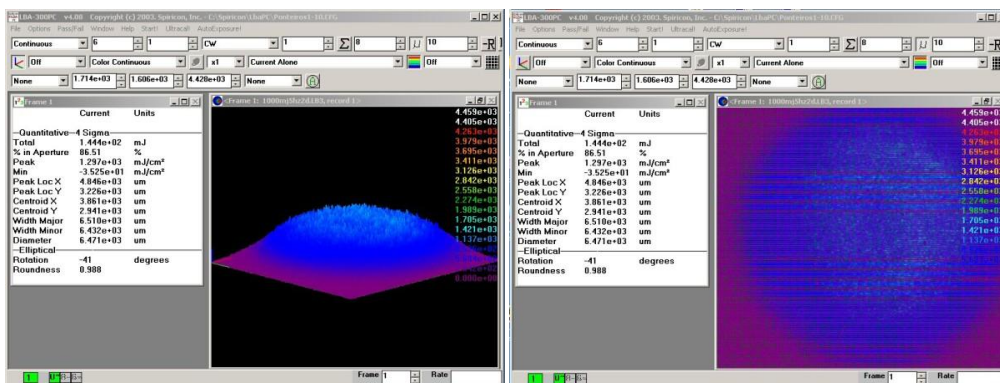


Figuras 22 e 23
Caracterização energética 200mJ5Hz3D

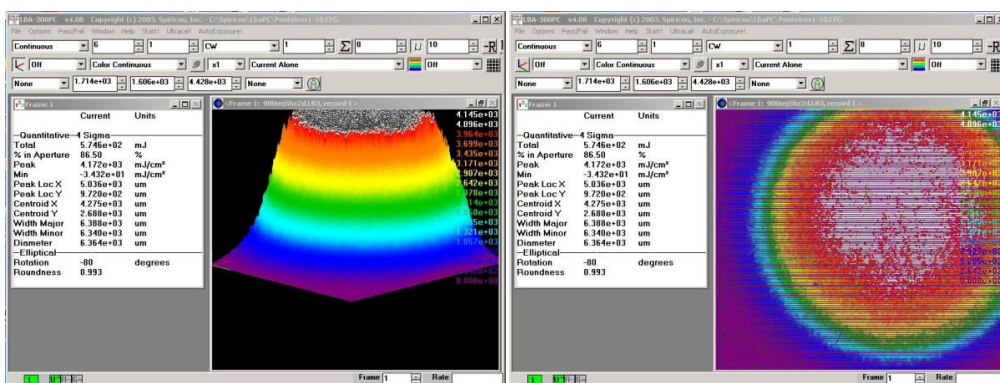


Figuras 24 e 25
Caracterização energética 300mJ5Hz3D

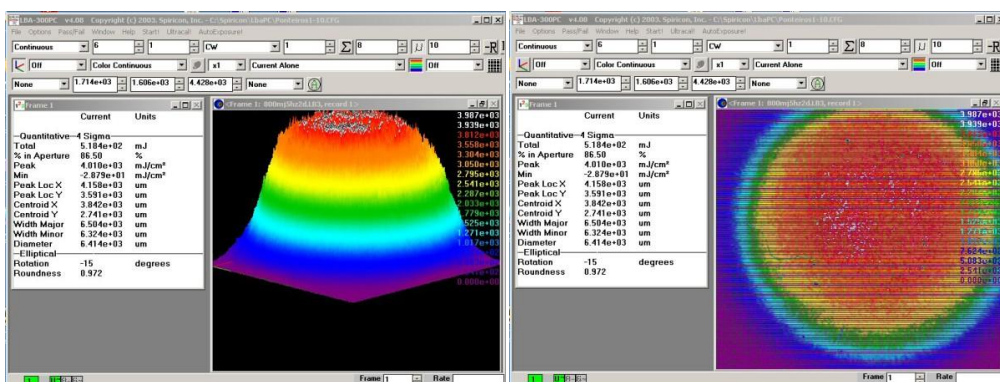




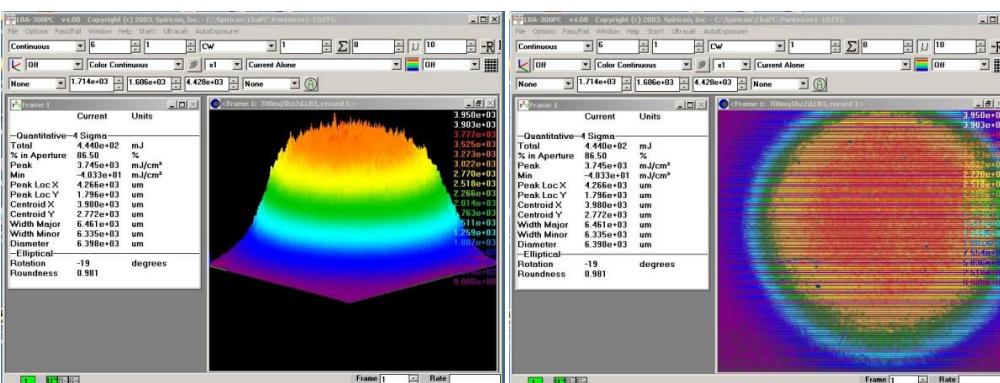
Figuras 34 e 35
Caracterização energética 800mJ5hz3D e2D



Figuras 36 e 37
Caracterização energética 900mJ5hz3D e 2D



Figuras 38 e 39
Caracterização energética 1000mJ5hz3D e 2D



Figuras 40 e 41
Caracterização energética 1100mJ5hz3D e 2D

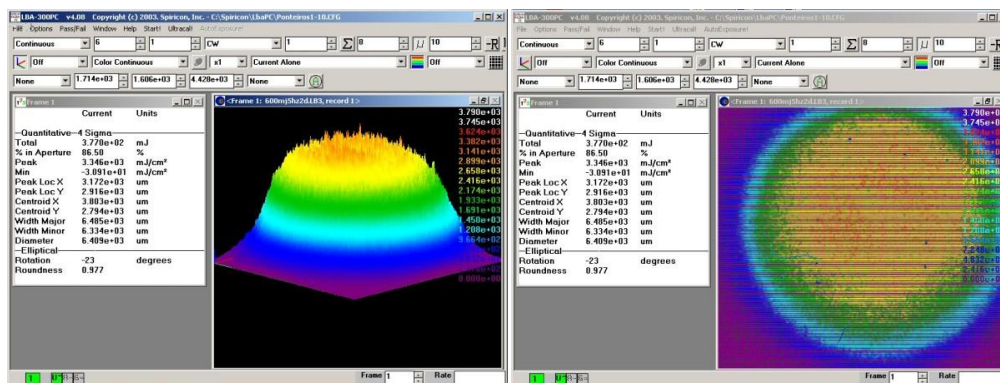
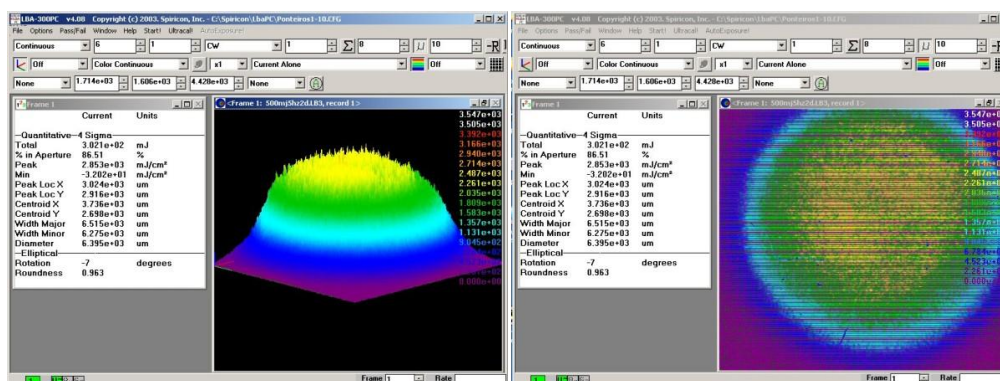
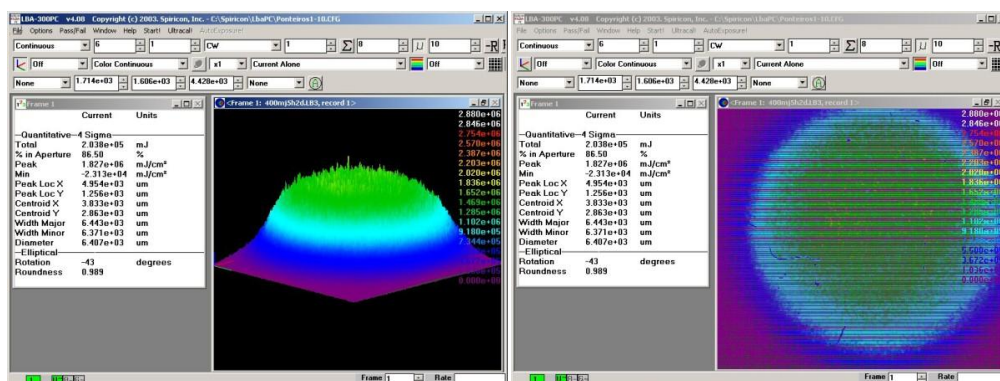


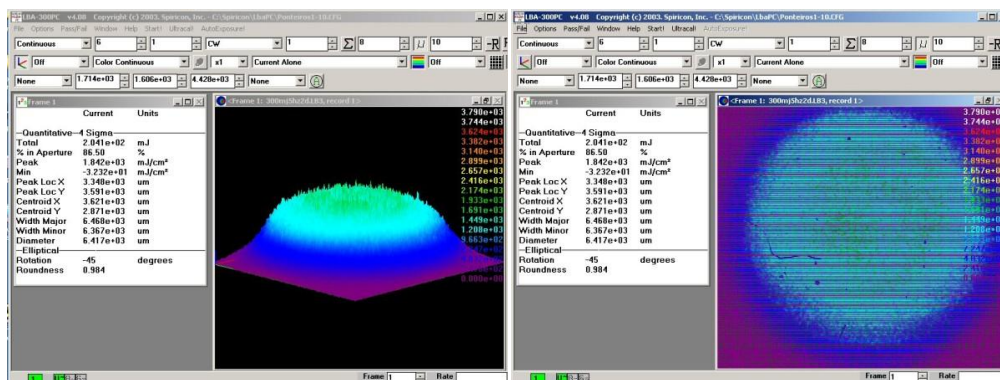
Figura 42 e 43
Caracterização energética 1200mJ5hz3D e 2D



Figuras 44 e 45
Caracterização energética 1400mJ5hz3D e 2D



Figuras 46 e 47
Caracterização energética 1600mJ5hz3D e 2D



Figuras 48 e 49
Caracterização energética 1800mJ5hz3D e 2D

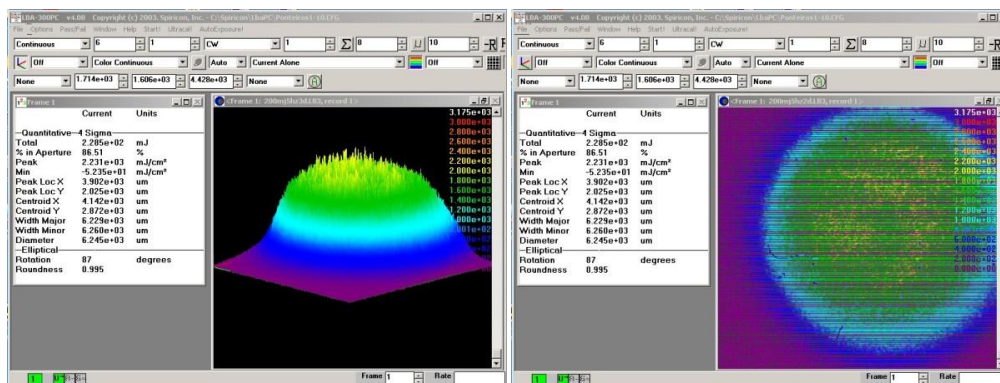


Figura 50 e 51
Caracterização energética 2000mj5hz3D e 2D

Irradiação das amostras

Tabela 4 Condições de irradiação das amostras de magnetite

Amostra/linha teste	Condições de irradiação Distância ao alvo 70mm Posição punho 10	Fluência na superfície (unidades)
A1a	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 138mJ Sem atenuação	49mJ/mm²
A1b	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 138mJ Transmissão de 30%	15mJ/mm²
A1c	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 138 mJ Transmissão 10%	5mJ/mm²
A1d	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 323mJ Sem atenuação	114mJ/mm²
A2a	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 138mJ Transmissão 30%	15mJ/mm²
A2b	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 219mJ Transmissão 30%	23mJ/mm²
A2c	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 251mJ Transmissão 30%	27mJ/mm²
A2d	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 323mJ . Transmissão 30%	34mJ/mm²
A3a	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 219mJ Transmissão 30%	23mJ/mm²
A3b	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 251mJ Transmissão 30%	27mJ/mm²
A3c	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 323mJ Transmissão 30%	34mJ/mm²
A3d	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 397mJ Transmissão 30%	42mJ/mm²
A3e	Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 397mJ Sem atenuação	140mJ/mm²
A5a	Frequência 1Hz Impulsos: 20 Energia emitida 219mJ Transmissão 30%	23mJ/mm²
A5b	Frequência 3Hz Impulsos: 20 Energia emitida 219mJ Transmissão 30%	23mJ/mm²
A5c	Frequência 7Hz Impulsos: 20 Energia emitida 219mJ Transmissão 30%	23mJ/mm²
A5d	Frequência 7Hz Impulsos: 20 Energia emitida 219mJ Transmissão 30%	23mJ/mm²
A5e	Frequência 10Hz Impulsos: 20 Energia emitida 219mJ Transmissão 30%	23mJ/mm²
A6	Frequência 1Hz Impulsos: 1 Energia emitida 138mJ Transmissão 30%	15mJ/mm²

Tabela 5 Condições de irradiação amostras de goetite

Amostra	Condições de irradiação	Fluência
A4a	Distância ao alvo 70mm Posição punho 10 Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 219mJ Transmissão de 30%	23mJ/mm²
A4b	Distância ao alvo 70mm Posição punho 10 Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 251mJ Transmissão de 30%	27mJ/mm²
A4c	Distância ao alvo 70mm Posição punho 10 Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 323mJ Transmissão de 30%	34mJ/mm²
A4d	Distância ao alvo 70mm Posição punho 10 Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 397mJ Transmissão de 30%	42mJ/mm²
A7	Distância ao alvo 114mm Posição punho 5 Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 397mJ Transmissão de 30%	15mJ/mm²
A8a	Distância ao alvo 114mm Posição punho 5 Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 219mJ Transmissão de 30%	8mJ/mm²
A8b	Distância ao alvo 114mm Posição punho 5 Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 251mJ Transmissão de 30%	9mJ/mm²
A8c	Distância ao alvo 114mm Posição punho 5 Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 323mJ Transmissão de 30%	12mJ/mm²
A8d	Distância ao alvo 114mm Posição punho 5 Frequência impulso único Impulsos: 1 Energia emitida 397mJ Transmissão de 30%	15mJ/mm²
A12	Distância ao alvo 70mm Posição punho 10 Frequência impulso único Impulsos: 20 Energia emitida 219mJ Transmissão de 30%	23mJ/mm²
A13	Distância ao alvo 114mm Posição punho 5 Frequência 1Hz,3Hz,5Hz,7Hz e 10Hz Impulsos: 20 Energia emitida 219mJ Transmissão de 30%	8mJ/mm²
A14	Distância ao alvo 114mm Posição punho 5 Frequência 10Hz Impulsos: 10 e 20 Energia emitida 397mJ Transmissão de 30%	15mJ/mm²

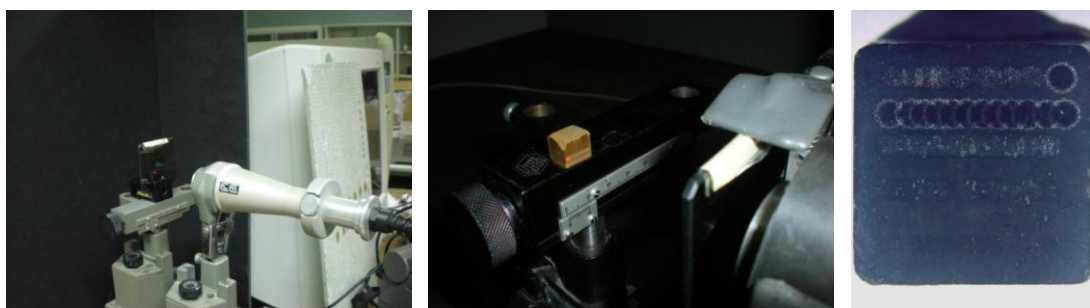


Figura 52

a)Irradiação das amostras de magnetite e b)de goetite. c)Amostra irradiada em linha 10x (OM).

Caracterização de materiais

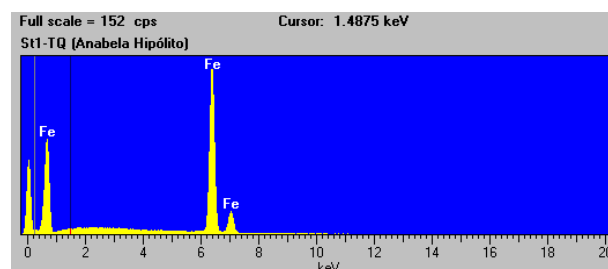


Figura 53

Espectro St1-01 (SEM-EDS).

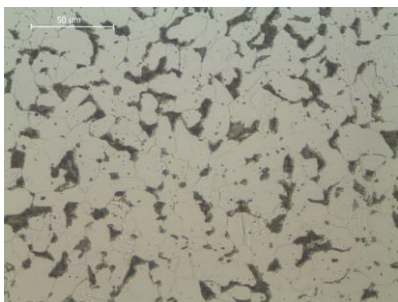


Figura 54

Metalografia do aço, contrastado com NITAL, observação em campo claro (OM).

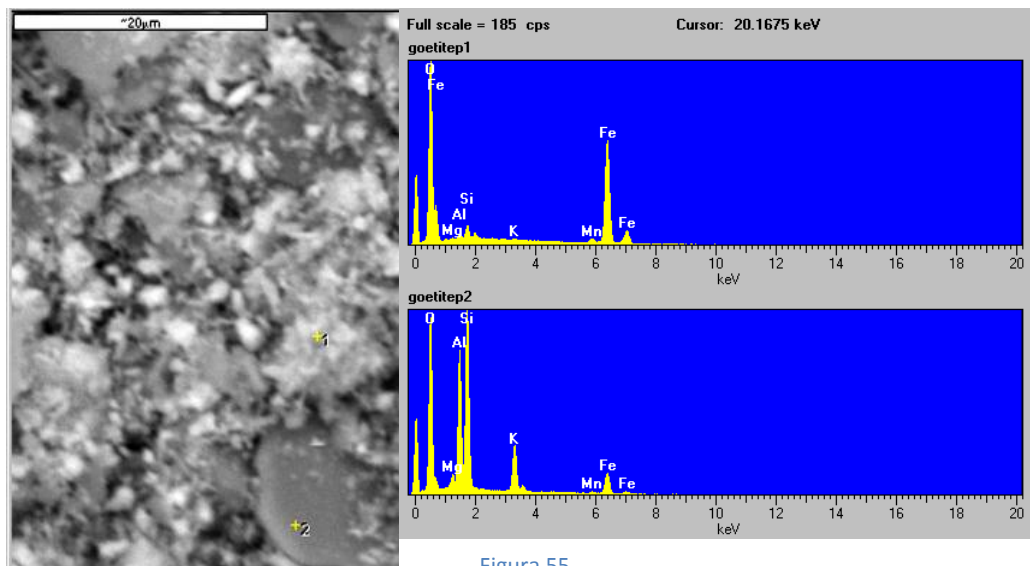


Figura 55

Espectros EDS-SEM de dois pontos da amostra de pó de goetite



Figura 56

Amostra St1-02 em luz polarizada (OM)

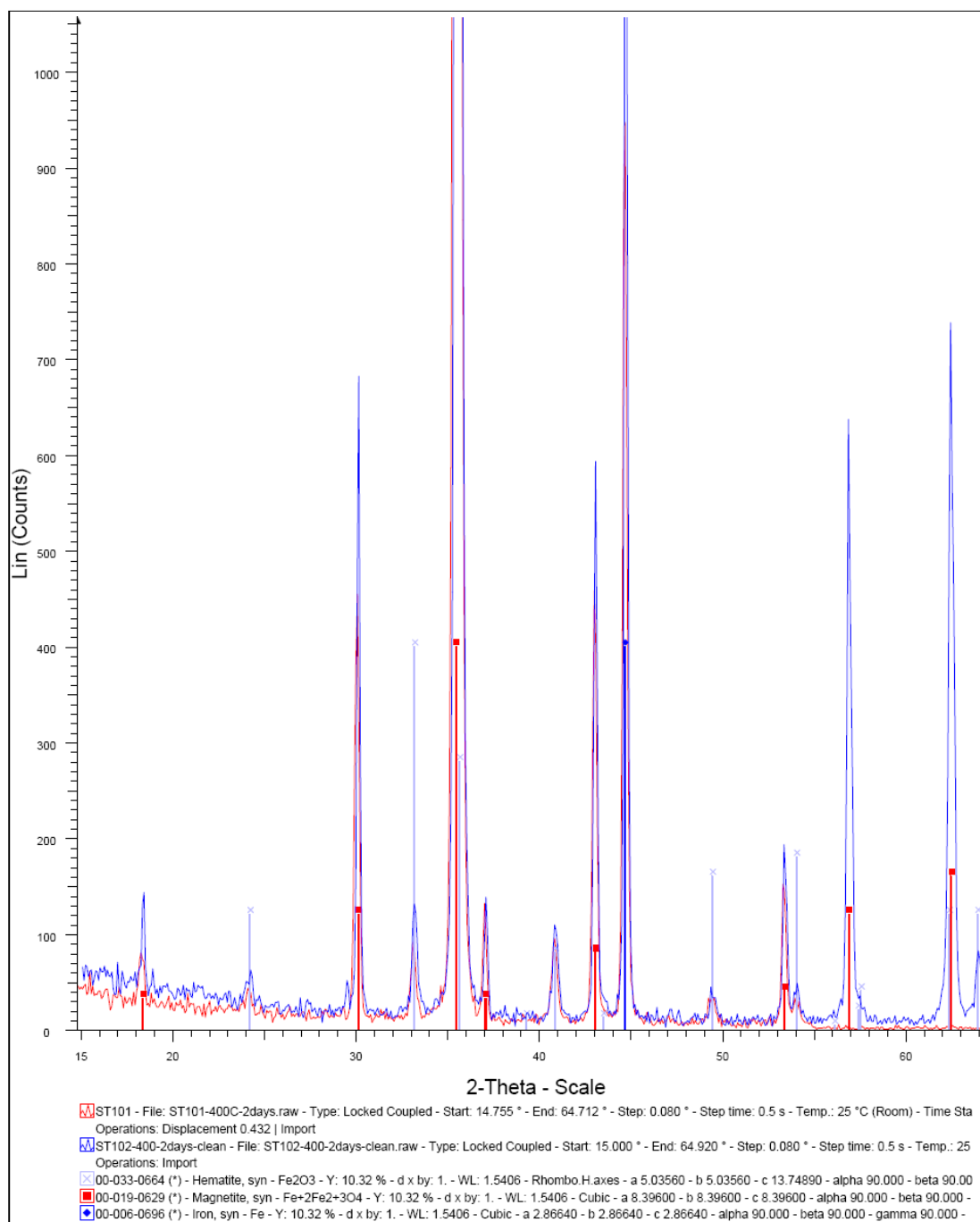


Figura 57

Difratograma comparativo antes e após remoção da camada de oxidação pulverulenta entre amostra St1-01 e St1-02 (XRD)

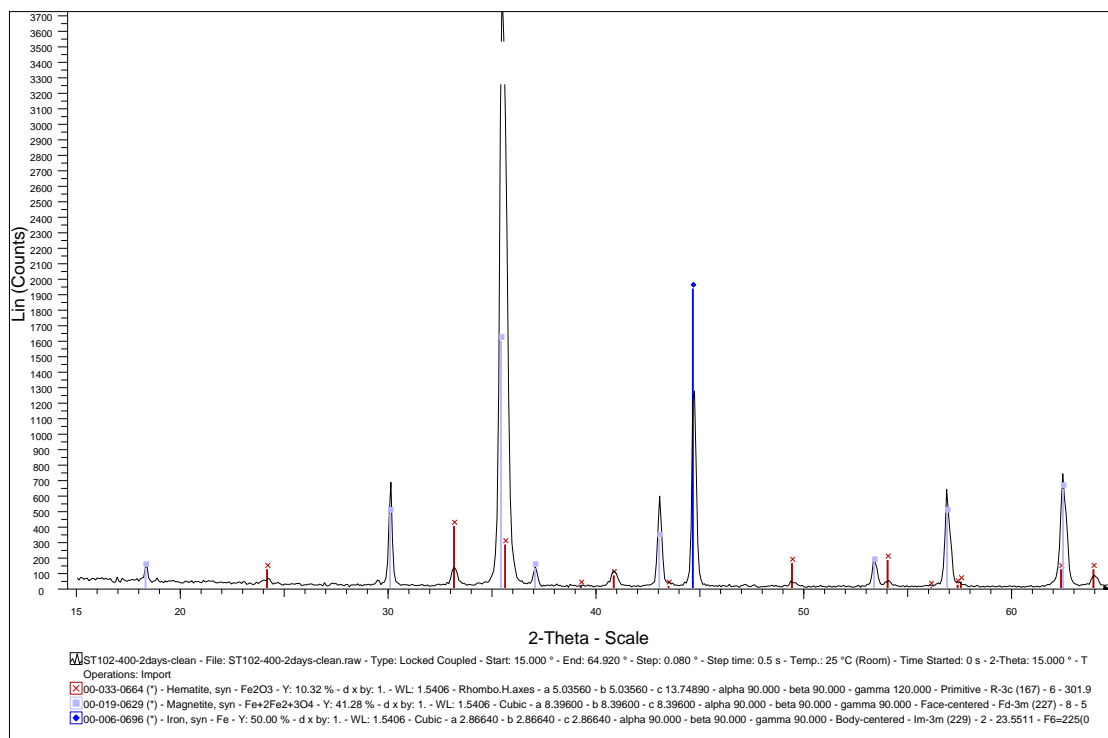


Figura 58

Difratograma da amostra St1-02 após remoção mecânica da camada de oxidação pulverulenta (XRD)

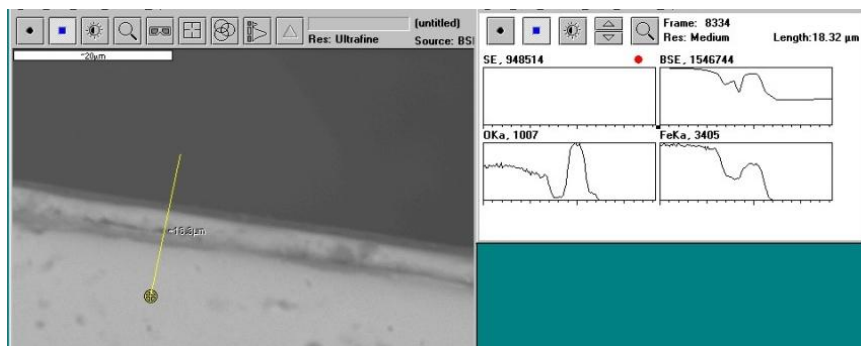


Figura 59

Espessura da camada de oxidação e mapeamento entre dois pontos da superfície da amostra A6 (SEM e SEM-EDS)

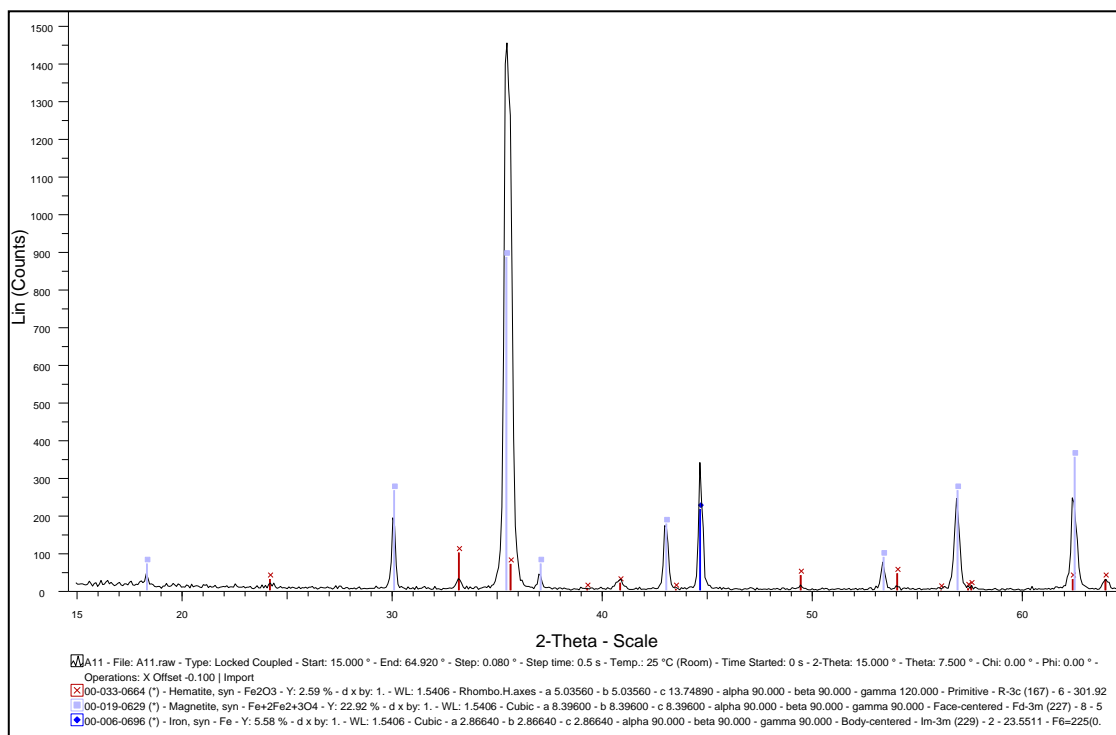
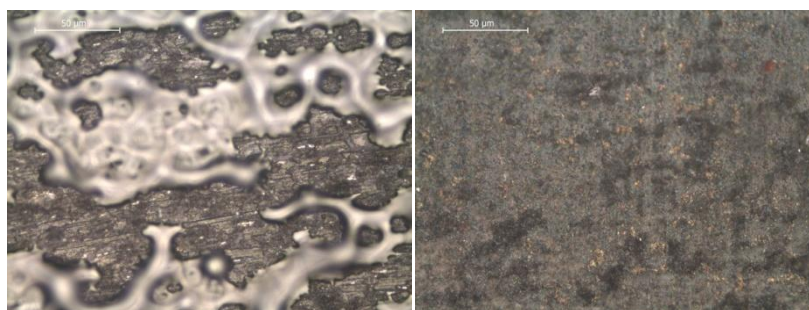
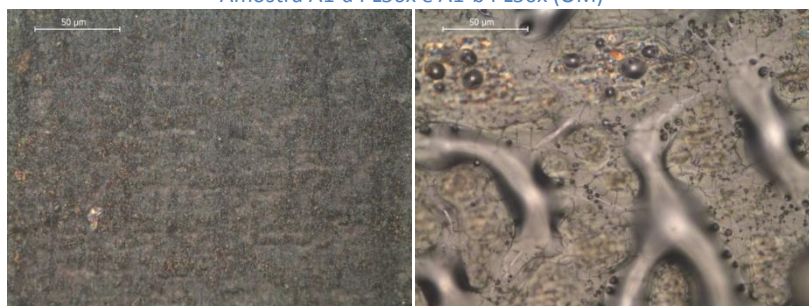


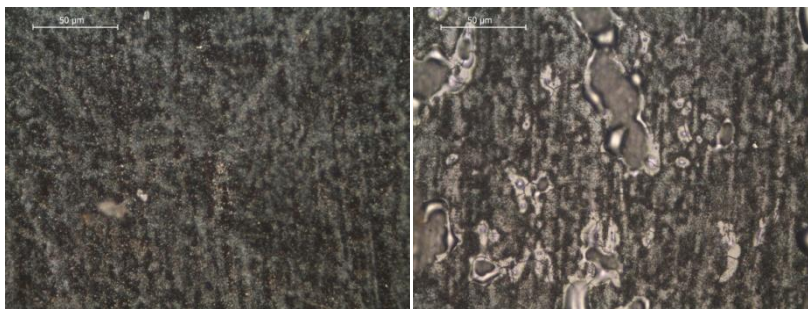
Figura 60
Difratograma da amostra A11 após remoção mecânica da camada de oxidação pulverulenta (XRD)



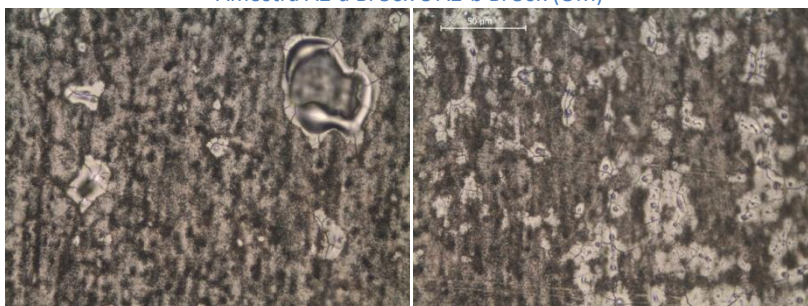
Figuras 61 e 62
Amostra A1-a PL50x e A1-b PL50x (OM)



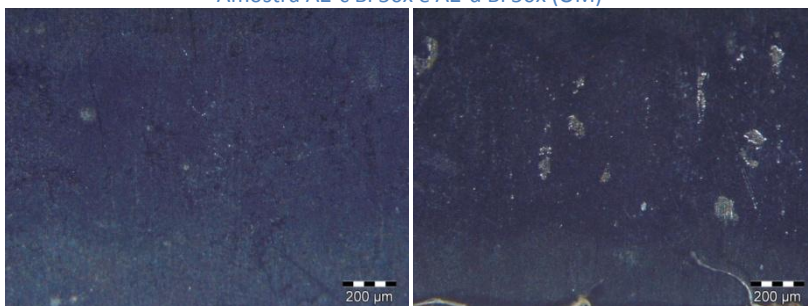
Figuras 63 e 64
Amostra A1-c PL50x e A1-d BF50x (OM)



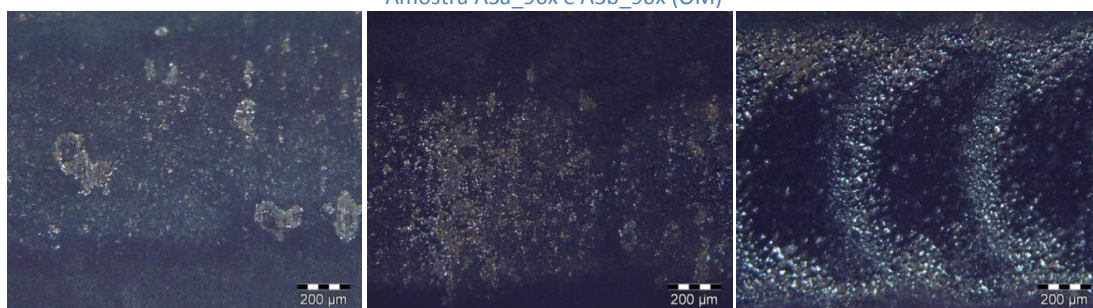
Figuras 65 e 66
Amostra A2-a BF50x e A2-b BF50x (OM)



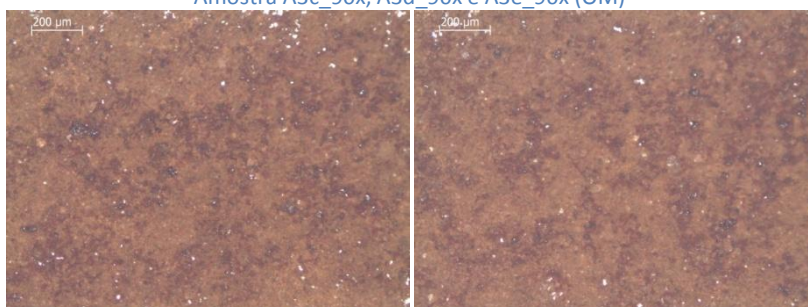
Figuras 67 e 68
Amostra A2-c BF50x e A2-d BF50x (OM)



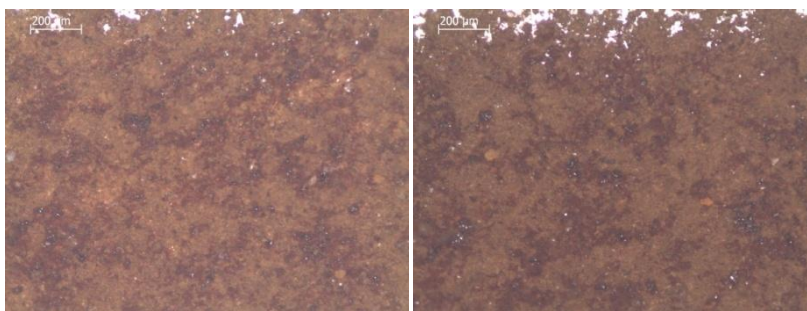
Figuras 69 e 70
Amostra A3a_90x e A3b_90x (OM)



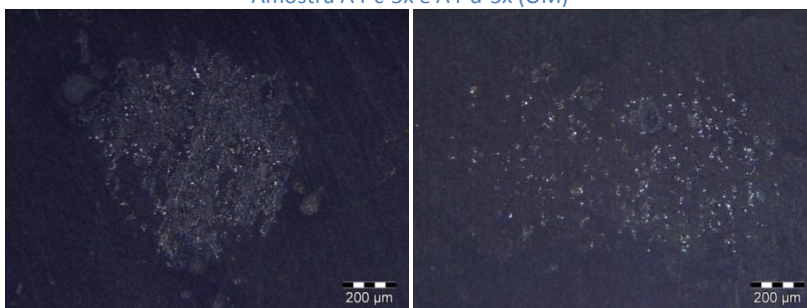
Figuras 71, 72 e 73
Amostra A3c_90x, A3d_90x e A3e_90x (OM)



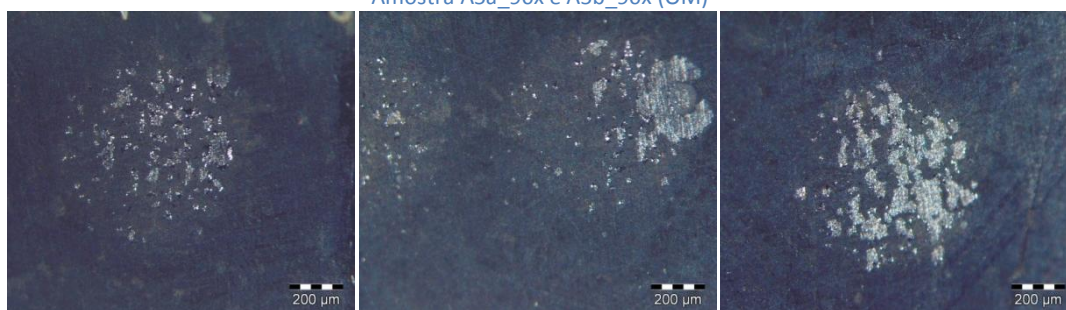
Figuras 74 e 75
Amostra A4-a-5x e A4-b-5x (OM)



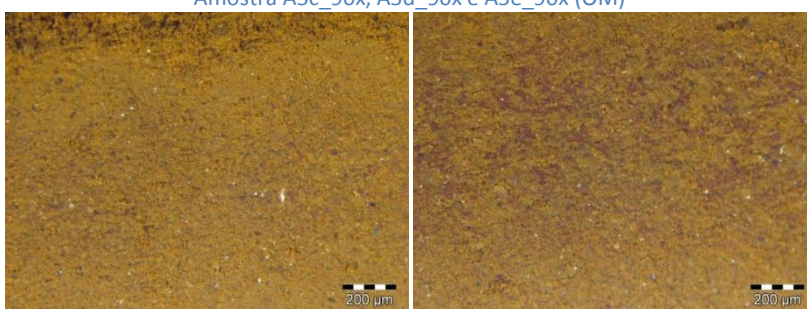
Figuras 76 e 77
Amostra A4-c-5x e A4-d-5x (OM)



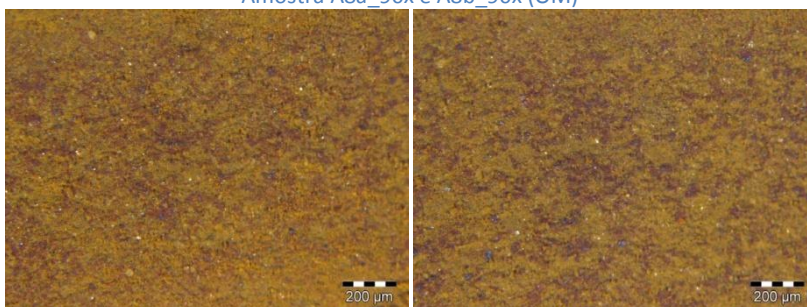
Figuras 78 e 79
Amostra A5a_90x e A5b_90x (OM)



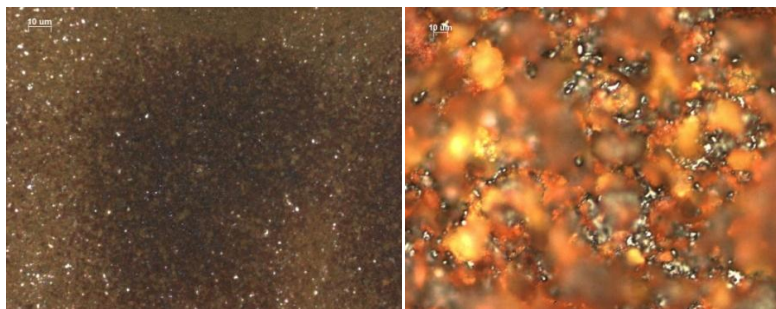
Figuras 80, 81 e 82
Amostra A5c_90x, A5d_90x e A5e_90x (OM)



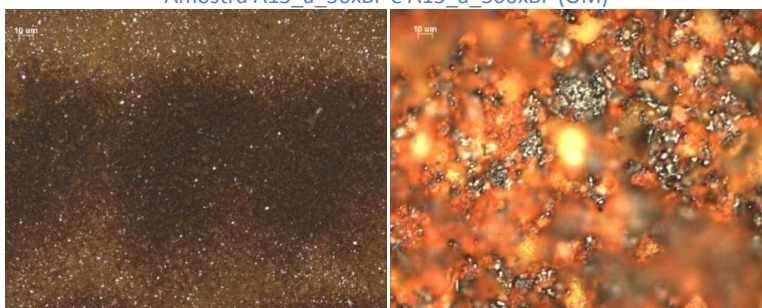
Figuras 83 e 84
Amostra A8a_90x e A8b_90x (OM)



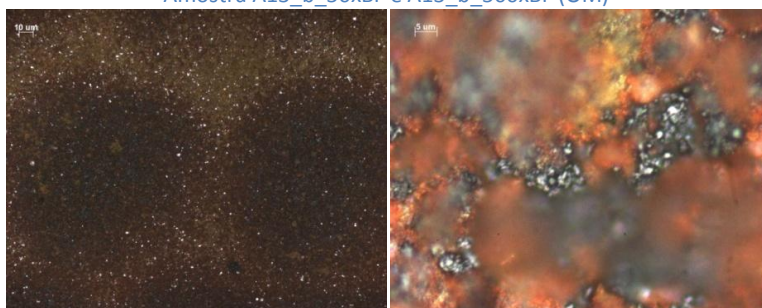
Figuras 85 e 86
Amostra A8c_90x e A8d_90x (OM)



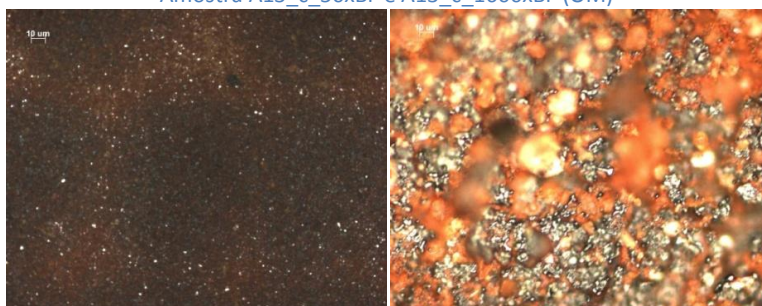
Figuras 87 e 88
Amostra A13_a_50xBF e A13_a_500xBF (OM)



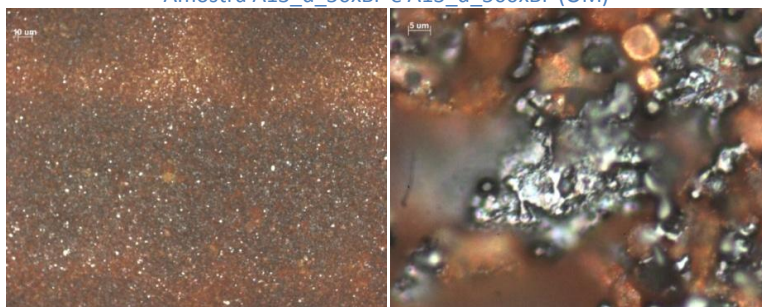
Figuras 89 e 90
Amostra A13_b_50xBF e A13_b_500xBF (OM)



Figuras 91 e 92
Amostra A13_c_50xBF e A13_c_1600xBF (OM)



Figuras 93 e 94
Amostra A13_d_50xBF e A13_d_500xBF (OM)



Figuras 95 e 96
Amostra A13_e_50xBF e A13_e_1600xBF (OM)

Índice de Ilustrações em anexo

Figuras 1-7.....	35
Figuras 8-14.....	36
Figuras 15-19.....	37
Figuras 20-25.....	39
Figuras 26-33.....	40
Figuras 34-41.....	41
Figuras 42-49.....	42
Figuras 50-51.....	43
Figuras 52-53.....	44
Figuras 54-56.....	45
Figura 57	46
Figuras 58-59.....	47
Figuras 60-64.....	48
Figuras 65-75.....	49
Figuras 76-86.....	50
Figuras 87-96.....	51
Tabela 1.....	37
Tabela 2-3.....	38
Tabela 4.....	43
Tabela 5.....	44